

12.5.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

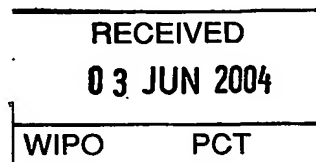
JP04/06630

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 5月29日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-152403  
[ST. 10/C]: [JP2003-152403]



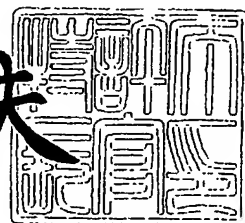
出 願 人  
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 DKT2631154  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 1/00  
C08L 1/12  
C08J 7/00 306

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 大久保 康

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 川邊 里美

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 清原 一人

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1



【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ディスプレイ基板用透明フィルム、該フィルムを用いたディスプレイ基板、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイおよびタッチパネルの製造方法

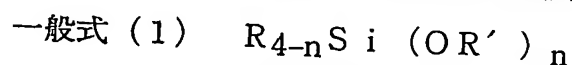
【特許請求の範囲】

【請求項1】 TMA（応力ひずみ測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上で、かつMD方向とTD方向の線膨張率がいずれも5～50ppm/℃の範囲にあるセルロースエステルフィルムからなることを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルム。

【請求項2】 MD方向、TD方向にそれぞれ同時延伸または逐次延伸により3～100%延伸がなされていることを特徴とする請求項1に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

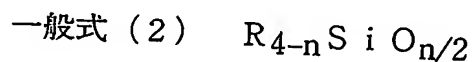
【請求項3】 可塑剤の含有量が1%未満であることを特徴とする請求項1または2に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【請求項4】 セルロースエステルに加え、下記一般式（1）で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。



（式中、R、R' は水素原子または1価の置換基を表し、nは3または4である。）

【請求項5】 前記一般式（1）で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を下記一般式（2）で表したとき、一般式（2）で表される無機高分子化合物の質量の和が、前記透明フィルムに対して40質量%未満であることを特徴とする請求項4に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。



（ここにおいて、Rは前記一般式（1）と同義である。）

【請求項6】 前記セルロースエステルの置換基が、下記の式（2）、（3）および（4）を満たすセルロースエステルであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。



式 (1)  $0 \leq Y \leq 1.5$

式 (2)  $1.0 \leq X + Y \leq 2.9$

(ここで、Xはアセチル基による置換度、Yはアルコキシシリル基を有する置換基による置換度を表す。)

【請求項7】 セルロースエステルの残留ヒドロキシル基と反応して結合する反応性基を分子内に複数有する化合物を0～20質量%含有させ、セルロースエステルを架橋させたことを特徴とする請求項1～6に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【請求項8】 セルロースエステルに加え、架橋ポリマーを含み、セルロースエステルおよび該架橋ポリマーがセミIPN（半相互貫入型網目構造）型ポリマーアロイを形成していることを特徴とする請求項1～6に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【請求項9】 波長590nmでの面内リターデーション値を $R_0(590)$ とし、波長480nmでの面内リターデーション値を $R_0(480)$ としたとき、その比 $[R_0(480)/R_0(590)]$ が0.8以上1.0未満であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルムの少なくとも一方の面に金属酸化物または金属窒化物を含有する防湿膜が設けられ、さらにこの防湿膜上または防湿膜が設けられた面と反対側の面に透明導電膜が設けられていることを特徴とするディスプレイ基板。

【請求項11】 前記防湿膜が主として酸化珪素から構成されていることを特等とする請求項10に記載のディスプレイ基板。

【請求項12】 前記防湿膜および前記透明導電膜が大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に高周波電圧をかけて放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに前記透明フィルムを晒すことによって形成されたことを特徴とする請求項10または11に記載のディスプレイ基板。

【請求項13】 請求項10～12のいずれか1項に記載のディスプレイ基

板を用いた液晶ディスプレイ。

【請求項 14】 請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板を用いた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【請求項 15】 請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板を用いたタッチパネル。

【請求項 16】 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板用透明フィルムを溶剤キャスト法で製造することを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルムの製造方法。

【請求項 17】 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板用透明フィルムを溶剤キャスト法により製造する方法であって、流延用支持体上に、セルロースエステルを含有する溶液を流延しウェブを形成した後、流延用支持体から、残留溶媒 10～120 質量%で剥離したウェブを、残留溶媒量 2～100 質量%まで乾燥する工程内において延伸することを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルムの製造方法。

【請求項 18】 請求項 12 に記載のディスプレイ基板の製造方法であって、前記高周波電圧が 100 kHz～150 MHz の範囲であり、かつ供給電力が  $1\text{ W/cm}^2 \sim 50\text{ W/cm}^2$  の範囲であることを特徴とするディスプレイ基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、線膨張率が低くディスプレイ基板に用いて有用なディスプレイ基板用透明フィルムおよびその製造方法に関し、また該ディスプレイ基板用透明フィルムを基板として用いた液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、タッチパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来液晶表示素子、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 表示素子、プラズマディスプレイ素子、電子ペーパー等の電子ディスプレイ素子用基板、あるいは

CCD、CMOSセンサー等の電子光学素子用基板、あるいは太陽電池用基板としては、熱安定性、透明性の高さ、水蒸気透過性の低さからガラスが用いられてきた。しかし、最近携帯電話あるいは携帯用の情報端末の普及に伴い、それらの基板用として割れやすく比較的重いガラスに対し屈曲性に富み割れにくく軽量の基板が求められるようになった。

#### 【0003】

そこでポリエーテルスルホン、ポリカーボネートあるいは特開平5-142525号公報に記載のポリエーテルスルホンとアクリル系基板を張り合わせた透明フィルム等をプラスチック基板として使うことが提案され一部で採用されるようになったが、耐熱性が十分ではなかったり、価格が高価であったり、透過率や複屈折等の光学的性質が充分でない等の理由で普及の妨げになっていた。

#### 【0004】

また、安価で汎用的な樹脂の架橋により耐熱性を改良した透明樹脂基板材料、たとえば特開平10-71667号公報に記載のアクリレート系架橋樹脂、特開平5-209067号公報マレイミド系架橋樹脂、特開平8-15682号公報に記載の $\alpha$ -メチルスチレン系架橋樹脂、特開2002-173529に記載のカーボネイト系架橋樹脂、特開2001-59015号公報に記載のエポキシ系架橋樹脂なども提案されているが、架橋による耐熱性の向上はできても、固く脆い樹脂になってしまうという問題点があった。

#### 【0005】

また特開2000-122038号公報（特許文献1）では、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニールピロリドン、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂に対し金属酸化物をナノスケールで混合・相溶させる有機-無機ポリマーハイブリッドという手法によって耐熱性を向上させたプラスチックフィルムも開示されている。

#### 【0006】

一方、STN、VAあるいはIPSモードの液晶パネルは、複屈折を利用した表示方法を採用しているが、可視光の全波長域で偏光の補償をするためには基板樹脂の複屈折の波長分散が正分散であることが好ましいが、このような複屈折の

波長分散が正である耐熱性樹脂はなく、改善が求められていた。

#### 【0007】

また、プラスチック基板は一般的に、ガラス基板と比べて透湿性が高く、ガラスの代替材料としてそのまま電子機器に使用するには不十分である。よって、プラスチック基板の水分の透過を抑制する層（防湿膜）を設けることが知られており、そのような層としては、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、酸窒化ケイ素膜などが知られている。

#### 【0008】

またディスプレイ基板用透明フィルム上には、各種表示素子における表示電極や表示素子駆動のための TFT 素子さらにこれらと外部の駆動電子回路を結ぶための配線等が形成されるため、各種の導電性材料パターンが形成される。特に表示電極として大きい面積を占める ITO 等の透明導電膜は重要である。透明導電膜としては酸化インジウムにスズをドーピングして得られる ITO 膜、酸化錫にフッ素をドーピングして得られる FTO 膜、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系アモルファスからなる IZO 膜等が挙げられる。

#### 【0009】

上記防湿膜である酸化珪素膜や ITO 等の金属酸化物膜は脆いため、例えば、折り曲げ等のストレスに晒されるとクラックが入りやすい。

#### 【0010】

これらの金属酸化物膜は、通常、真空蒸着、スパッタリング等の工程により形成されている。一般にプラスチック基板はガラスと比べて線膨張率が大きいという欠点があり、これらの機能性薄膜をプラスチック基板上に設ける上記のような工程においては昇温・冷却が繰り返されるため、プラスチック基板は伸縮を繰り返す。そのため各工程での熱履歴によって、各工程において形成した機能性薄膜層間には位置ズレを生ずるほか、基板の熱伸縮により、前記素子の構成に必須の機能性薄膜である前記酸化珪素膜や ITO 等の金属酸化物膜がストレスに晒されクラックが入り易く特性が変化してしまう。

#### 【0011】

また、表示装置を形成した後においても、表示装置が使用される環境における

温度或いは湿度の変化や、また液晶表示装置の場合にはバックライトからの熱によっても基板が伸縮を起こすため、前記基板に形成された防湿膜や、導電膜が同様に応力に晒される結果、これらにクラックが入りやすく特性の変化を起こしやすい問題があり、改善が求められていた。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特開 2000-122038号公報

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、線膨張率が低く、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ、タッチパネル等のディスプレイに用いて有用なディスプレイ基板用透明フィルムとその製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の手段によって達成される。

#### 【0015】

1. TMA（応力ひずみ測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上で、かつMD方向とTD方向の線膨張率がいずれも5～50ppm/℃の範囲にあるセルロースエステルフィルムからなることを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルム。

#### 【0016】

2. MD方向、TD方向にそれぞれ同時延伸または逐次延伸により3～100%延伸がなされていることを特徴とする前記1に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

#### 【0017】

3. 可塑剤の含有量が1%未満であることを特徴とする前記1または2に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

#### 【0018】

4. セルロースエステルに加え、下記一般式（1）で表されるアルコキシシラ

ンの加水分解重縮合物を含有することを特徴とする前記 1～3 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【0019】

一般式 (1)  $R_{4-n}Si(OR')_n$

(式中、R、R' は水素原子または 1 価の置換基を表し、n は 3 または 4 である。)

5. 一般式 (1) で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を下記一般式 (2) で表したとき、一般式 (2) で表される無機高分子化合物の質量の和が、前記透明フィルムに対して 40 質量%未満であることを特徴とする前記 4 に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【0020】

一般式 (2)  $R_{4-n}SiO_{n/2}$

(ここにおいて、R は前記一般式 (1) と同義である。)

6. 前記セルロースエステルの置換基が、下記の式 (2)、(3) および (4) を満たすセルロースエステルであることを特徴とする前記 1～5 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【0021】

式 (1)  $0 \leq Y \leq 1.5$

式 (2)  $1.0 \leq X + Y \leq 2.9$

(ここで、X はアセチル基による置換度、Y はアルコキシシリル基を有する置換基による置換度を表す。)

7. セルロースエステルの残留ヒドロキシル基と反応して結合する反応性基を分子内に複数有する化合物を 0～20 質量%含有させ、セルロースエステルを架橋させたことを特徴とする前記 1～6 に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【0022】

8. セルロースエステルに加え、架橋ポリマーを含み、セルロースエステルおよび該架橋ポリマーがセミ IPN (半相互貫入型網目構造) 型ポリマーアロイを形成していることを特徴とする前記 1～6 に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

ルム。

【0023】

9. 波長 590 nm での面内リターデーション値を  $R_0(590)$  とし、波長 480 nm での面内リターデーション値を  $R_0(480)$  としたとき、その比  $[R_0(480)/R_0(590)]$  が 0.8 以上 1.0 未満であることを特徴とする前記 1～8 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

【0024】

10. 前記 1～9 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板用透明フィルムの少なくとも一方の面に金属酸化物または金属窒化物を含有する防湿膜が設けられ、さらにこの防湿膜上または防湿膜が設けられた面と反対側の面に透明導電膜が設けられていることを特徴とするディスプレイ基板。

【0025】

11. 前記防湿膜が主として酸化珪素から構成されていることを特等とする前記 10 に記載のディスプレイ基板。

【0026】

12. 前記防湿膜および前記透明導電膜が大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に高周波電圧をかけて放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに前記透明フィルムを晒すことによって形成されたことを特徴とする前記 10 または 11 に記載のディスプレイ基板。

【0027】

13. 前記 10～12 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板を用いた液晶ディスプレイ。

【0028】

14. 前記 10～12 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板を用いた有機 EL ディスプレイ。

【0029】

15. 前記 10～12 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ基板を用いたタッチパネル。

## 【0030】

16. 前記1～9のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルムを溶剤キャスト法で製造することを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルムの製造方法。

## 【0031】

17. 前記1～9のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルムを溶剤キャスト法により製造する方法であって、流延用支持体上に、セルロースエステルを含有するドープ液を流延してウェブを形成した後、流延用支持体から、残留溶媒10～120質量%で剥離したウェブを、残留溶媒量2～100質量%まで乾燥する工程内において延伸することを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルムの製造方法。

## 【0032】

18. 前記12に記載のディスプレイ基板の製造方法であって、前記高周波電圧が100kHz～150MHzの範囲であり、かつ供給電力が1W/cm<sup>2</sup>～50W/cm<sup>2</sup>の範囲であることを特徴とするディスプレイ基板の製造方法。

## 【0033】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるディスプレイ基板用透明フィルムとは、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネル等の電子デバイス用の支持体乃至基板として用いられる透明プラスチックフィルムをさす。

## 【0034】

これらのディスプレイ基板用透明フィルムとしては、前記液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネル等電子デバイスを構成する各種の機能性薄膜をしっかりと支持すること、屈曲性に富み割れにくく軽量であることが必要である。

## 【0035】

また、一方で前記ディスプレイ基板は、形成したディスプレイ素子を水分、酸素等外気の影響から遮断して用いる必要があり、基板として用いるには、水分・酸素等の透過性が低いことが要求される。従って、通常は、プラスチックフィル



ムを基板として用いる場合には、フィルム上に酸化珪素膜等の防湿性を有する薄膜を形成した構造が必要となる。

#### 【0036】

また、前記ディスプレイ素子を構成する共通の機能性薄膜としては導電性薄膜も必須であり、例えば透明導電膜としてITO等の膜が用いられる。

#### 【0037】

これらの薄膜は、基本的には金属酸化物薄膜であり、ガラス等の熱或いは湿度による伸縮の少ない基板上に形成したときには問題とならないが、プラスチックから構成される基板は熱・湿気による膨張・収縮が大きいいため、その製造工程における熱履歴（各種の材料の蒸着や、スパッタリング等の基板処理により基板温度が上昇する）が、基板の伸縮を引き起こし、各層間の例えば光学的な位置ズレを引き起こすほか、特に、基板上に形成した前記金属酸化物薄膜は、その脆さのため、熱・湿気による膨張・収縮によりクラックが入りやすく、特性が変化しやすい。

#### 【0038】

従って、前記電子デバイス用の支持体乃至基板として用いられるプラスチックフィルムは、電子デバイスを構成する機能性薄膜の製造における温度・湿度の急激な変化による伸縮が少なく、形成された薄膜の破壊（ひび割れや剥離等）が少ないこと、また、折り曲げ等によっても、形成された前記機能性薄膜例えば、防湿膜や透明導電膜等に容易にひびが入ったりしないこと等が要求される。

#### 【0039】

更に、表示装置が使用される環境での温度・湿度の変化（例えば液晶表示装置のバックライトからの熱）による基板の伸縮が、同様に基板上に形成された防湿膜や導電膜の特性の変化を起こさせないことも必要である。

#### 【0040】

これまで基板材料として使用されているガラスは線膨張率が低く、基板として、或いは保護シートとして用いて素子を封止する場合にも好ましいものであった。

#### 【0041】

本発明者らは、基板材料としてのガラスに代わる、これらの目的に適した前記電子デバイス用の支持体乃至基板或いはディスプレイ基板用透明フィルムとして、キャスト法（流延法）によって形成されるセルロースエステルフィルムであって、TMA（応力ひずみ測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上で、かつMD方向とTD方向の線膨張率がいずれも5～50ppm/℃の範囲にあるセルロースエステルフィルムが適していることを見いだした。ここで、セルロースエステルフィルムの製造において、セルロースエステルフィルムを幅手方向に延伸する際に、機械搬送方向を以下、MD方向と呼び、機械搬送方向と垂直な方向をTD方向という。

#### 【0042】

ディスプレイ基板用透明フィルムの線膨張率が前記範囲内にあるとき、フィルム上に形成された前記防湿膜或いは透明導電膜等の機能性薄膜は、製造時の熱履歴、或いは素子が基板上に形成された後、熱による伸縮、或いは、基板の折り曲げ等によるストレスに曝された場合でも、前記機能性薄膜の特性が損なわれることがない。

#### 【0043】

本発明のセルロースエステル類の線膨張率は熱応力歪み測定（TMA）における温度－歪み曲線から求めることが出来る。

#### 【0044】

実際の測定装置としては、セイコーインスツルメンツ社製TMA-SS6100を用い、膜厚100μm、幅4mmの試料を、チャック間距離20mmで固定し、室温から180℃まで一旦昇温して残留ひずみをとった後、再び室温から5℃/min. で180℃迄昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張率を求める。例えば、フィルム材料の温度が1度上昇して、寸法が1m当たり、0.001mm（1μm）膨張する場合、該支持体の熱膨張率は、1ppmということになる。

#### 【0045】

従って、本発明に係わるディスプレイ基板用透明フィルムは、セルロースエステルを含有するフィルムであり、防湿膜、透明導電膜等の機能性薄膜を該フィル

ム上に形成して前記各種電子デバイスの基板として用いることが出来る。

#### 【0046】

セルロースエステルとしては、トリアセチルセルロース、また、アセチル基、プロピオニル基又はブチリル基等との混合脂肪酸セルロースエステルでもよく、総アシル基の置換度の合計（総置換度）が1.5を超えているセルロースエステルが好ましく用いられる。

#### 【0047】

セルロースを形成するグルコースユニットは、結合できる3つの水酸基を有しており、例えば、セルローストリアセテートにおいて、グルコースユニットの3個の水酸基全てがアセチル基が結合している場合には、アセチル基による置換度は3.0である。

#### 【0048】

これらアシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96に準じて測定することが出来る。

#### 【0049】

これらのアシル基は、グルコース単位の2位、3位、6位に平均的に置換していても良いし、例えば、6位に高い比率で置換するなどの分布をもった置換がなされていても良い。

#### 【0050】

本発明において用いられるセルロースエステル樹脂は後述するような有機-無機ハイブリッド、或いは、架橋といった改良手段を、より有効なものとするために、下記式(1)および(2)を満たすセルロースエステルであってよい。

#### 【0051】

$$\text{式(1)} \quad 0 \leq Y \leq 1.5$$

$$\text{式(2)} \quad 1.0 \leq X + Y \leq 2.9$$

ここにおいて、Xは、骨格となるセルロースの水酸基のアセチル基による置換度を、Yは、アルコキシシリル基を有する置換基による置換度を表す。

#### 【0052】

セルロースにおけるグルコース単位中の水酸基は3つあり、これら全てが置換

されたとき  $X + Y = 3.0$  である。

#### 【0053】

これらセルロースエステルを構成するエステル基がアセチル基であることで、高い耐熱性と低い線膨張率のセルロースエステルが得られる。また、後述する有機-無機ハイブリッドによる改質効果を高めるために、残留する水酸基がアルコキシシリル基を有する置換基で置換されていてもよい。例えば、セルロースの水酸基のうち一部が例えばこれと反応するシランカップリング剤により置換されているものが挙げられる。シランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル無水コハク酸、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等、グリシド系、イソシアネート系が好ましく、特にイソシアネート系が好ましく、特に好ましいシランカップリング剤としては、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらとの反応によりセルロースエステルに置換されたアルコキシシリル基は、前記一般式(1)で表されるアルコキシシランと重縮合することで一体となって有機-無機ハイブリッドによるセルロース-シリカハイブリッドポリマーフィルムを構成する。しかしながら、アルコキシシリル基による置換度  $Y$  が大きくなると透明フィルムの網目構造が密となりすぎ、もろいフィルムとなってしまうので、 $Y$  は 1.5 以下が好ましい。

#### 【0054】

また、前記のセルロースエステルにおいて、 $X + Y$  は 1.0 以上 2.9 以下の範囲のものが樹脂の溶解性が高く、高濃度のドープを作製でき、製膜・乾燥時により有利であり好ましい。

#### 【0055】

セルロースエステルは複屈折の波長分散特性が正となる樹脂として好ましく、また、セルロースエステルには、水酸基が存在しているため、これらの水酸基を前記のようにアルコキシシリル基を有する置換基により置換してもよい。このようなセルロースエステルを骨格として、安価で低複屈折であり、複屈折の波長分散が正分散で耐熱性の高い透明フィルムを構成することができる。

## 【0056】

複屈折の波長分散が正分散とは、例えば、該高分子を可溶性溶媒に溶解させてガラス板上にフィルム乾燥時の厚みが $100\mu\text{m}$ になるように流延・乾燥させてフィルムを作製し、該高分子からなるフィルムの波長 $480\text{nm}$ における面内リターデーション値 $R_0(480)$ 、波長 $590\text{nm}$ における面内リターデーション値 $R_0(590)$ を測定し、その比 $[R_0(480)/R_0(590)]$ が1より小さいものをいう。

## 【0057】

本発明の積層フィルムに用いられる透明支持体においては、前記波長 $480\text{nm}$ における面内リターデーション値 $R_0(480)$ を波長 $590\text{nm}$ における面内リターデーション値 $R_0(590)$ で除した値、 $R_0(480)/R_0(590)$ が0.8以上、1.0未満であることが好ましい。

## 【0058】

複屈折の波長分散が正の透明フィルムにおいては、可視光の全波長領域で偏光の補償が可能であり、複屈折を利用した表示方法を採用している液晶パネルにおいては色ずれがなく、有機EL表示素子においてはコントラストが良好である。

## 【0059】

本発明に用いられるセルロース誘導体の原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることが出来る。また、これらから得られたセルロース誘導体は、それぞれを単独であるいは任意の割合で混合使用することが出来るが、綿花リンターを50質量%以上使用することが好ましい。

## 【0060】

セルロース誘導体の分子量は数平均分子量( $M_n$ )で70,000~200,000のものが、得られるフィルムの弾性率と、ドープの粘度や製膜速度の観点から好ましく、100,000~200,000のものが更に好ましい。本発明で用いられるセルロース誘導体は $M_w/M_n$ 比が3.0未満であるが、好ましくは1.4~2.3である。

## 【0061】

セルロース誘導体の平均分子量及び分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用い測定できるので、これを用いて数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) を算出し、その比を計算することができる。

#### 【0062】

測定条件は以下の通りである。

溶媒: メチレンクロライド

カラム: Shodex K806, K805, K803G (昭和電工 (株) 製を3本接続して使用した)

カラム温度: 25℃

試料濃度: 0.1質量%

検出器: RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ: L6000 (日立製作所 (株) 製)

流量: 1.0 ml/min

校正曲線: 標準ポリスチレン STK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製)  $M_w=1000000\sim500$  迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

#### 【0063】

本発明に用いられるセルロースエステルは、アシル化剤として酸無水物や酸塩化物を用いて合成できる。アシル化剤が酸無水物である場合は、反応溶媒として有機酸 (例えば、酢酸) や塩化メチレンが使用される。触媒としては、硫酸のような酸性触媒が用いられる。アシル化剤が酸塩化物である場合は、触媒として塩基性化合物が用いられる。工業的に最も一般的な合成方法では、セルロースをアセチル基に対応する有機酸 (酢酸、プロピオン酸) またはそれらの酸無水物 (無水酢酸、無水プロピオン酸) を含む混合有機酸成分でエステル化してセルロースエステルを合成する。また他のアシル化剤を併用して用いる場合、例えばプロピオニル基に対応するプロピオニル化剤の使用量を、合成するエステルが必要な置換度の範囲となるように調整する。反応溶媒の使用量は、セルロース100質量部に対して、100~1000質量部であることが好ましく、200~600質量部であることが更に好ましい。酸性触媒の使用量は、セルロース100質量部

に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、更に好ましくは、0.4～10質量部である。

#### 【0064】

反応温度は10～120℃であることが好ましく、20～80℃であることがさらに好ましい。また、アシル化反応が終了してから、必要に応じて加水分解（ケン化）して、置換度を調整してもよい。反応終了後、反応混合物を沈澱のような慣用の手段を用いて分離し、洗浄、乾燥することによりセルロースエステルが得られる。

#### 【0065】

セルロースエステルを、例えば、メチレンクロライド、酢酸メチルまたメタノール、エタノール等の有機溶媒に10～35質量%の濃度（更に好ましくは、15～25質量%）で溶解した溶液をドープというが、セルロースエステルを溶解して得られるドープ液に、更に、必要に応じて添加剤を添加し、支持体（ベルト状もしくはドラム状のステンレスを鏡面仕上げした支持体）上にドープ液を流延（キャスト工程）した後、加熱して溶剤の一部を除去（支持体上乾燥工程）した後、支持体から剥離し、剥離したフィルムを乾燥（フィルム乾燥工程）してセルロースエステルフィルムを得る。乾燥後に、詳しくは後述するが、必要に応じてMD方向、TD方向に延伸を行う。MD方向、TD方向にそれぞれ同時延伸または逐次延伸により3～100%の延伸を行うことで分子の配向が起こればフィルムは線膨張率は低減される。

#### 【0066】

通常の写真用セルロースエステルフィルム、偏光子保護用セルロースエステルフィルムには、フィルムの透湿度を下げたり製膜性を良好にするために可塑剤が1～20質量%添加されているが、本発明のディスプレイ用透明基板フィルムでは、前記線膨張率を低いものとするために、フィルム中の可塑剤の含有量が1%未満であることが好ましい。

#### 【0067】

可塑剤のセルロースエステルフィルム中の含有量の調整はドープ液への添加量で調整することができる。

## 【0068】

前記本発明に用いることのできる可塑剤としては、例えば多価アルコールエステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤等を用いることが出来るが、好ましくは多価アルコール系可塑剤、グリコレート系可塑剤等の可塑剤であり、より好ましくは多価アルコールエステル系可塑剤、特に2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなり、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有する多価アルコールエステル系可塑剤である。

## 【0069】

これら可塑剤は2種以上混合して用いることも出来る。

本発明のセルロースエステルフィルムには、必要に応じて紫外線吸収剤、染料、マット剤等の添加剤を添加してもよい。

## 【0070】

紫外線吸収剤は、例えば、液晶表示装置を太陽光線等に曝されるような室外での液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明においては、特に波長370nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

## 【0071】

本発明においては、分子内に芳香族環を2つ以上有する紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

## 【0072】

本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。好ましく用いられる紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な



着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましい。本発明に用いられる紫外線吸収剤の具体例として、例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-ブチル-2-ヒドロキシルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、(2-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノンやチヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、ビン327、チヌビン328等のチヌビンは何れもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の市販品で、好ましく使用出来る。

#### 【0073】

紫外線吸収剤は2種以上の混合物であってもよい。

また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることが出来、特に特開平6-148430号記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

#### 【0074】

紫外線吸収剤の添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソラン等の有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステル中にデゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

#### 【0075】

紫外線吸収剤の使用量は、化合物の種類、使用条件等により一様ではないが、セルロースエステルフィルムの乾燥膜厚が30~200 $\mu$ mの場合は、余り多い場合は可塑剤としても作用するので、線膨張率の悪化しない範囲、即ち、前記可塑剤と同様1質量%未満が好ましい。

#### 【0076】

その他、酸化防止剤、色味調整のためのアンスラキノン系染料等を添加することも出来る。

#### 【0077】

酸化珪素等の微粒子マット剤、有機物によって表面処理された酸化珪素等のマット剤微粒子を加えてもよい。

微粒子の平均径が大きい方がマット効果は大きく、平均径の小さい方は透明性に優れるため、微粒子の一次粒子の平均径は5～50 nmが好ましく、更に好ましくは7～20 nmである。

#### 【0078】

酸化珪素の微粒子としては特に限定されないが、例えば日本アエロジル（株）製のAEROSIL（アエロジル）200、200V、300、R972、R972V、R972CF、R974、R202、R805、R812、OX50、TT600等が挙げられ、AEROSIL（アエロジル）200、200V、R972、R972V、R974、R202、R805、R812が好ましい。

#### 【0079】

各種添加剤はドープにバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してインライン添加してもよい。特にマット剤は濾過材への負荷を減らすために、一部または全量をインライン添加することが好ましい。

#### 【0080】

添加剤溶解液をインライン添加する場合は、ドープとの混合性をよくするため、少量のセルロースエステルを溶解するのが好ましい。好ましいセルロースエステルの量は、溶剤100質量部に対して1～10質量部で、より好ましくは、3～5質量部である。

#### 【0081】

本発明においてインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー（東レエンジニアリング製）、SWJ（東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer）等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。

#### 【0082】

また、本発明に係わるセルロースエステルフィルムを含有するディスプレイ基板用透明フィルムは、有機－無機ハイブリッドとよばれる手法によって改質されていてよい。有機－無機ハイブリッドとは、有機物と無機物を混合することにより有機物、無機物双方の性質を併せもつ材料を得る手法である。本発明において

は、有機物としてセルロースエステル、無機物としてはアルコキシシランの加水分解重縮合物が好ましく、アルコキシシランの加水分解重縮合物から形成される金属酸化物を、

一般式 (2)  $R_{4-n}SiO_{n/2}$

としたときに、該金属酸化物がフィルム全体に対し 0～40 質量%未満の量で含有されることが好ましい。

#### 【0083】

これら有機-無機ハイブリッドによるセルロースエステル樹脂を用いると本発明に係わるディスプレイ基板用透明フィルムはさらに好ましい特性を有する。

#### 【0084】

前記一般式 (1) 中、 $R'$  はアルキル基であり、 $R$  は水素原子または 1 価の置換基を表し、 $n$  は 3 または 4 を表す。

#### 【0085】

$R'$  で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の基があげられ、置換基を有していてもよく、置換基としてはアルコキシシランとしての性質を示すものであれば特に制限はなく、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基等により置換されていてもよいが、より好ましくは非置換のアルキル基であり、特にメチル基、エチル基が好ましい。

#### 【0086】

$R$  で表される 1 価の置換基としては、アルコキシシランとしての性質を示す化合物であればよく、具体的にはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、芳香族複素環基、シリル基等があげられる。中でも好ましいのは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基である。また、これらはさらに置換されていてもよい。 $R$  の置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、アセトキシ基等特にアルコキシシランとしての性質を損なわない種々の置換基があげられる。

#### 【0087】

一般式 (1) で表されるアルコキシシランの好ましい例として、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラ  $n$ -プロポ

キシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n-ブトキシシラン、テトラ t-ブトキシシラン、テトラキス（メトキシエトキシ）シラン、テトラキス（メトキシプロポキシ）シラン、

また、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アセトキシトリエトキシシラン、（ヘプタデカフルオロ-1，1，2，2-テトラヒドロデシル）トリメトキシシラン、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、

さらに、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0088】

また、これらの化合物が部分的に縮合した、多摩化学製シリケート40、シリケート45、シリケート48、Mシリケート51のような数量体のケイ素化合物でもよい。

#### 【0089】

前記アルコキシシランは、加水分解重縮合が可能な珪素アルコキシド基を有しているため、これらのアルコキシシランを加水分解重縮合することによって、無機高分子化合物のネットワーク構造が形成され、該アルコキシシランまたは加水分解重縮合物をセルロースエステル中で微分散させることによって、セルロースエステルからなる有機高分子的性質とアルコキシシランの加水分解重縮合により形成される無機高分子的な性質とを有する透明フィルムが得られる。

#### 【0090】

具体的には、疎水的なアルコキシシランと水、また必要に応じて有機金属化合物と水が混和しやすいように、メタノール、エタノール、アセトニトリルのような親水性の有機溶媒を共存させ、必要なら触媒を添加して、アルコキシシランを加水分解、重縮合させ、その加水分解重縮合物を、セルロースエステルのドープに添加、混合することでセルロースエステル中に微分散させる。

#### 【0091】

また、セルロースエステルのドープにアルコキシシランまたはその加水分解重縮合物を添加する際に、ドープからセルロースエステルが析出しないよう、該セルロースエステルの良溶媒も含まれていることが好ましい。

#### 【0092】

また、フィルムのヘイズ、平面性、製膜速度、溶剤リサイクルなどの生産性の観点から、アルコキシシランの加水分解のための水分はドープ中に0.01質量%以上2.0質量%以下の範囲内とすることが好ましい。

#### 【0093】

該透明フィルムを透明支持体として用いることで、セルロースエステルのもつ光学特性を失うことなしに、耐熱性が向上し、高温条件下においても変形しにくいフィルムが得られる。

#### 【0094】

また、主たる成分がセルロースエステルおよびアルコキシシランの加水分解重縮合物である透明フィルムにおいて用いられるセルロースエステルとしては、前記セルロースエステルであり、特にアセチルセルロースが好ましい。また、前記のように、アルコキシシランの加水分解重縮合物と縮合反応が出来るアルコキシシリル基で修飾したセルロースエステル ( $Y > 0$  である) も好ましく用いられる。

#### 【0095】

本発明に係わる有機-無機ハイブリッドによるセルロース-シリカハイブリッドポリマーからなる透明フィルムにおいて、前記一般式(1)で表されるアルコキシシランは、必要に応じて加水分解の際に触媒を添加して縮合反応を促進してもよい。

## 【0096】

ここで触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸、12タングスト(VI)りん酸、12モリブド(VI)りん酸、けいタングステン酸等の無機酸、酢酸、トリフロロ酢酸、レブリン酸、クエン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等が用いられる。酸を添加しゾル・ゲル反応が進行した後に塩基を加え中和しても良い。塩基を加え中和する場合、乾燥工程前でのアルカリ金属の含有量が5000ppm未満である事が好ましい(ここでアルカリ金属とは、イオン状態のものを含む)。又、ルイス酸、例えばゲルマニウム、チタン、アルミニウム、アンチモン、錫などの金属の酢酸塩、その他の有機酸塩、ハロゲン化物、磷酸塩などを併用してもよい。

## 【0097】

また触媒として、このような酸類の代りに、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなど、DBU(ジアザビシクロウンデセン-1)、DBN(ジアザビシクロノネン)などのビシクロ環系アミン、アンモニア、ホスフィン、アルカリ金属アルコキシド、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の塩基を用いることができる。

## 【0098】

このような、酸またはアルカリ触媒の添加量としては特に制限はされないが、好ましくは添加する水の量に対して質量で0.01%~20%が好ましい。また、酸及び塩基の処理を複数回併用しても良い。触媒を中和してもよいし揮発性の触媒は減圧で除去してもよいし、分液水洗等により除去しても良い。触媒の除去が簡便である、イオン交換樹脂のような固体触媒を使用しても良い。

## 【0099】

なおアルコキシシランの加水分解重縮合は、塗布前の溶液状態で反応を完結させても良いし、フィルム状に流延してから反応を完結させても良いが塗布前に反応を完結させるのが良い。用途によっては反応は完全に終了しなくても良いが、できれば完結していたほうがよい。

## 【0100】

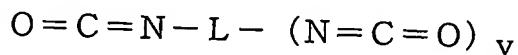
本発明に係わるセルロースエステルフィルムは、セルロースエステルの残留ヒドロキシル基と反応して結合する反応性基を分子内に複数有する化合物によって架橋することで改質されていてよい。このような架橋剤は、セルロースエステルフィルム全体に対し、0～20質量%含有させ形成することが好ましく、該反応性基が、前記セルロースエステルの残留ヒドロキシル基と反応することによりセルロースエステル中に架橋を導入したものを含むものである。これにより線膨張率を更に向上させることができる。セルロースエステルの残留ヒドロキシル基と反応し結合する反応性基としては、付加反応性基であることが好ましく、具体的にはイソシアネート基、チオイソシアネート基、エポキシ基、酸無水物基等である。中でも好ましいのは、複数のイソシアネート基を有しており、セルロースエステルにたいし、架橋性を有するポリイソシアネート化合物である。

#### 【0101】

これらのポリイソシアネート化合物として、例えば、以下の一般式で表される化合物が挙げられる。

#### 【0102】

一般式



式中、 $v$ は0、1または2であり、 $L$ はアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基またはアラルキル基を部分構造として有する2価の連結基を表す。

#### 【0103】

これらの基は、更に置換基を有していても良く、好ましい置換基の例は、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシル基等が挙げられる。

これらの例として、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネートなどの芳香環を有するイソシアネート、 $n$ -ブチルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系のイソシアネート、水素添加TDI、水素添加MDIなどの芳香環に水素添加したイソシアネートなど、また、モーベイ社製、デスモデュ(Desmodur)N100、デスモデュN3300、モンデ

ユー (Mondur) TD-80、モンドューM、モンドューMRS、モーベイ社、ポリマーイソシアネート、ダウ社製、パピ (Papi) 27、アルドリッヒ社製、オクタデシルイソシアネート、更に、コロネート2030、コロネート2255、コロネート2513、コロネート2507、コロネートL、コロネートHL、コロネートHK、コロネートHX、コロネート341、コロネートMX、コロネート2067、以上日本ポリウレタン社製、タケネートD103H、タケネートD204EA、タケネートD-172N、タケネートD-170N、以上武田薬品製、スミジュールん3200、スミジュール44V-20、スミジュールIL、以上住友バイエルウレタン社製等を挙げることができる。しかしながら、本発明においては、これらに限定されない。

#### 【0104】

これらの使用量は、セルロースエステルフィルム全体に対し、質量比で0～20%、好ましくは、0～5%の範囲である。多すぎると、架橋が多くなりすぎ、脆くなる。また、少なすぎる場合、効果のある架橋が形成されず、本発明の効果が得られない。

#### 【0105】

これらのヒドロキシル基と反応して結合する反応性基を分子内に複数有する化合物は、直接、ドープ中に添加して溶解するか、ドープ液となるべく均一に混合する様に有機溶媒に溶解した溶液の状態で添加するのが好ましい。また、これらの化合物は、別にこれらの化合物の溶液を調製しておいて、ベルトへまたはドラムへの流延 (キャスト) の直前にドープ液と混合してもよい。

#### 【0106】

特に、架橋反応が迅速に進行する場合は、例えば、ベルトへまたはドラムへのキャスト工程の直前に、順次インラインで添加してもよい。これにより、流延工程において、ベルトへまたはドラム支持体上で、また剥離後のウェブ中で架橋反応を進行させる。

#### 【0107】

また本発明に係わるディスプレイ基板用透明フィルムは、セミIPN型ポリマーアロイとよばれる手法によって改質されていてよい。



## 【0108】

ここにおいて、IPNとは相互貫入網目構造のことであり、セミIPNとは一方が架橋ポリマー、他方が非架橋ポリマーの場合のIPNのことである（半相互貫入網目構造）。セミIPN型のポリマーアロイは、例えば、非架橋ポリマーを溶解した状態で、架橋ポリマー用のモノマーおよび／またはオリゴマーを架橋重合させる方法や、溶剤の存在または不存在下で架橋ポリマーをモノマーおよび／またはオリゴマーで膨潤させた状態でモノマーを非架橋重合させることにより形成することができる。ただし、本発明においては、架橋ポリマーと非架橋ポリマーが完全に相溶している必要はなく、相分離しているものも含む。架橋ポリマーと非架橋ポリマーが相分離している場合であっても、架橋ポリマーリッチ相と非架橋ポリマーリッチ相とは、それぞれセミIPN構造を取っている。しかしながら、本発明においては、粒子状に成形した架橋ポリマーと、非架橋ポリマーとをブレンドしたものではない。このことは、非架橋ポリマーを溶解する溶剤に本発明のフィルムを浸漬した時に、大部分の架橋ポリマーが粒子状に分散しないことにより確認できる。

## 【0109】

上記セミIPN型ポリマーアロイからなるフィルムは、架橋ポリマーが有する高硬度、耐熱性等の物性と、非架橋ポリマーの柔軟性や光学特性を両立させることができる。

## 【0110】

本発明において非架橋ポリマーは、高い透明性、低複屈折、複屈折の波長分散特性が正であるセルロースエステルである。

## 【0111】

また、本発明のセミIPN構造型ポリマーアロイに用いる架橋ポリマーとしては、特に限定はないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、架橋ビニルポリマー、ポリシアヌレートなどが挙げられるが、好ましくは透過率が高く、高耐熱性である架橋ビニルポリマーが用いられる。架橋ビニルポリマーは、重合性不飽和二重結合を有する低分子化合物を、加熱あるいはエネルギー線を照射して重合させることによって得られる。

## 【0112】

本発明において低分子化合物とは、分子量が1000以下で、それ単体ではフィルムとして成膜できない化合物である。

## 【0113】

本発明に用いられる重合性不飽和二重結合を有する低分子化合物としては、例えば、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アクリル酸残基、メタクリル酸残基等の不飽和脂肪酸残基等を有する低分子化合物が挙げられる。

## 【0114】

本発明に用いられる重合性不飽和二重結合を有する低分子化合物としては特に限定はないが、重合前の混合段階でフィルムにヘイズを発生させたりブリードアウト、揮発せず相溶するように、セルロースエステルと水素結合などによって相互作用可能である官能基を有していることが好ましい。

## 【0115】

このような官能基としては、水酸基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、カルボン酸残基、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、スルホン酸残基、ホスホニル基、ホスホン酸残基等が挙げられるが、好ましくはカルボニル基、エステル基、ホスホリル基である。

## 【0116】

このような官能基を有し、かつ同時に重合性不飽和二重結合を有する官能基として、アクリル酸、メタクリル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸の残基を有する低分子化合物が好ましく用いられる。

## 【0117】

また、重合速度の速いものが好ましく、エネルギー線硬化可能なものが好ましいため、アクリル系および／またはメタクリル系〔これを（メタ）アクリル系と記述する。（メタ）アクリル基、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイル等についても同様である〕の低分子化合物、即ち（メタ）アクリロイル基含有のものが好ましい。

## 【0118】

このような条件を満たし、また架橋ポリマーに耐熱性を付与できて本発明に好ましく用いられる重合性不飽和二重結合を複数有する低分子化合物として、(メタ) アクリル酸と多価のアルコールとのエステル類が挙げられる。

#### 【0119】

このような条件を満たし、また架橋ポリマーに耐熱性を付与できて本発明に好ましく用いられる重合性不飽和二重結合を複数有する低分子化合物として、(メタ) アクリル酸と多価のアルコールとのエステル類が挙げられる。

#### 【0120】

本発明に用いられる多価アルコールは次の一般式(4)で表される。



ここにおいて、 $R^1$ は $n$ 価の有機基、 $n$ は2以上の正の整数、OH基はアルコール性、及び/またはフェノール性水酸基を表す。

#### 【0121】

好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0122】

アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることができる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

#### 【0123】

多価アルコールエステルに用いられる重合性の不飽和二重結合を有する不飽和

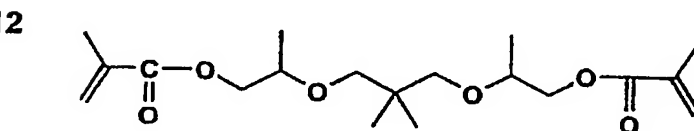
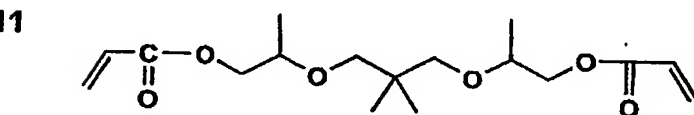
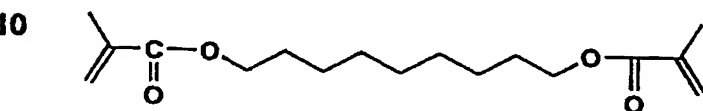
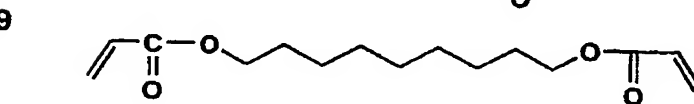
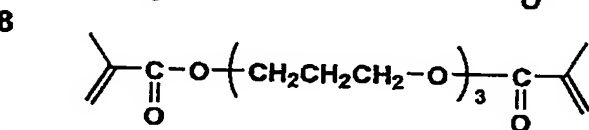
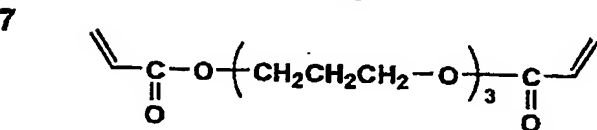
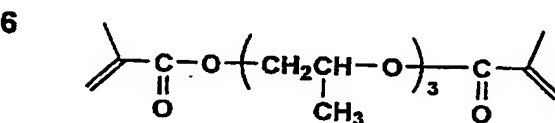
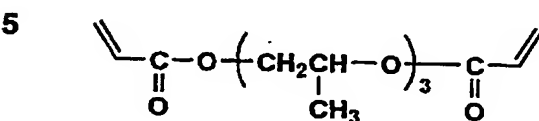
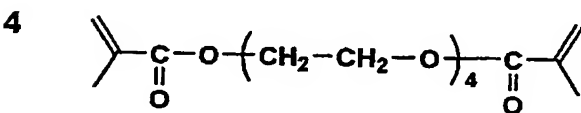
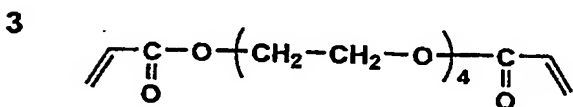
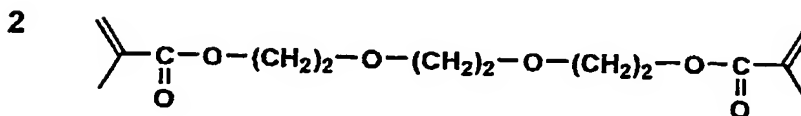
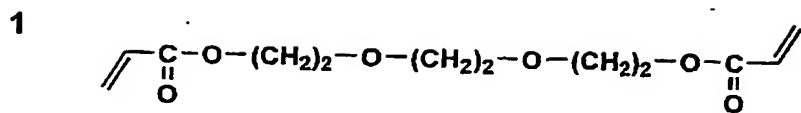
カルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中のOH基は、全てエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残してもよい。

【0124】

以下に、本発明に好ましく用いられる重合性の不飽和二重結合を複数有する低分子化合物である多価アルコール不飽和カルボン酸エステルの具体的化合物を示す。

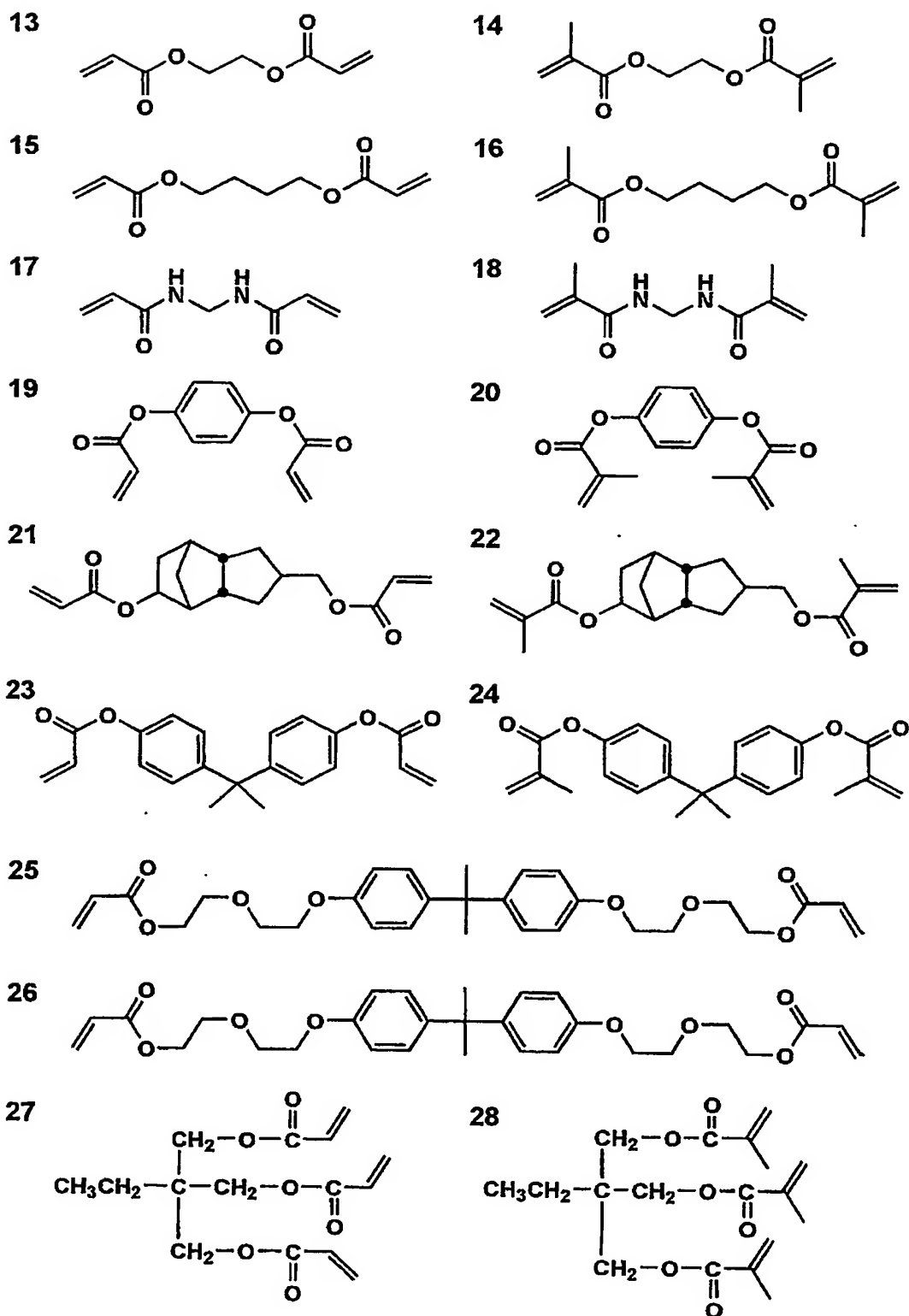
【0125】

【化1】



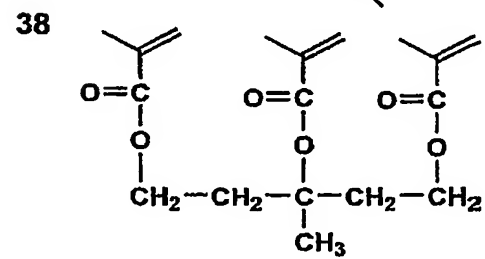
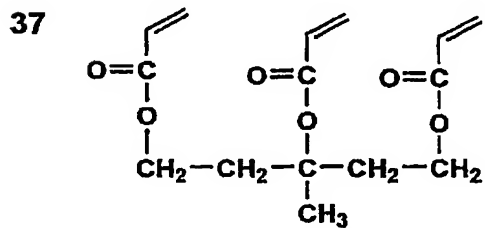
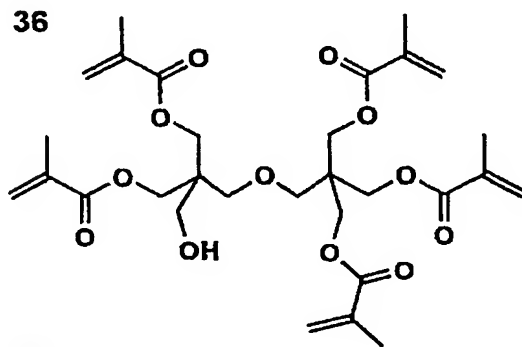
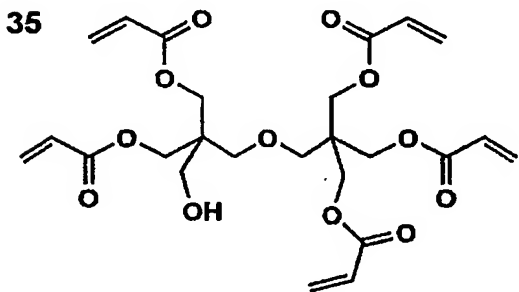
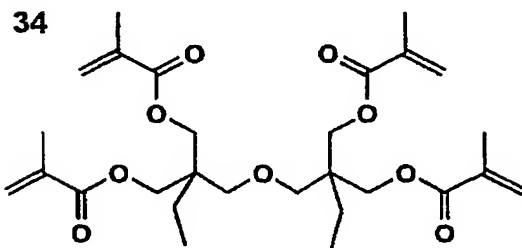
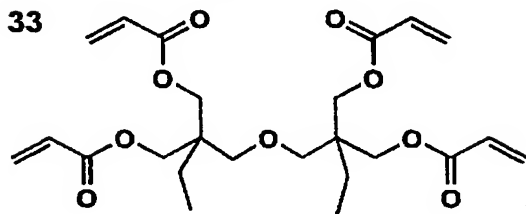
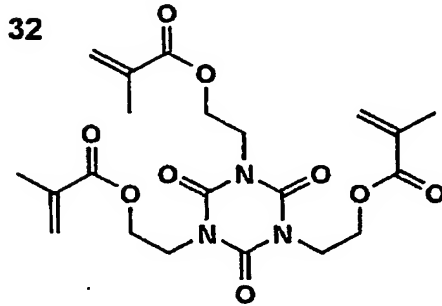
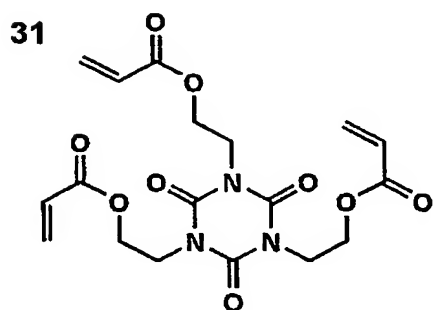
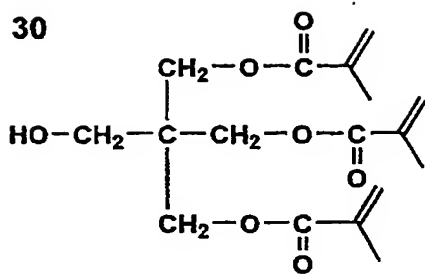
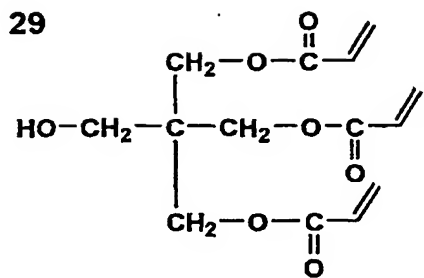
【0126】

## 【化 2】



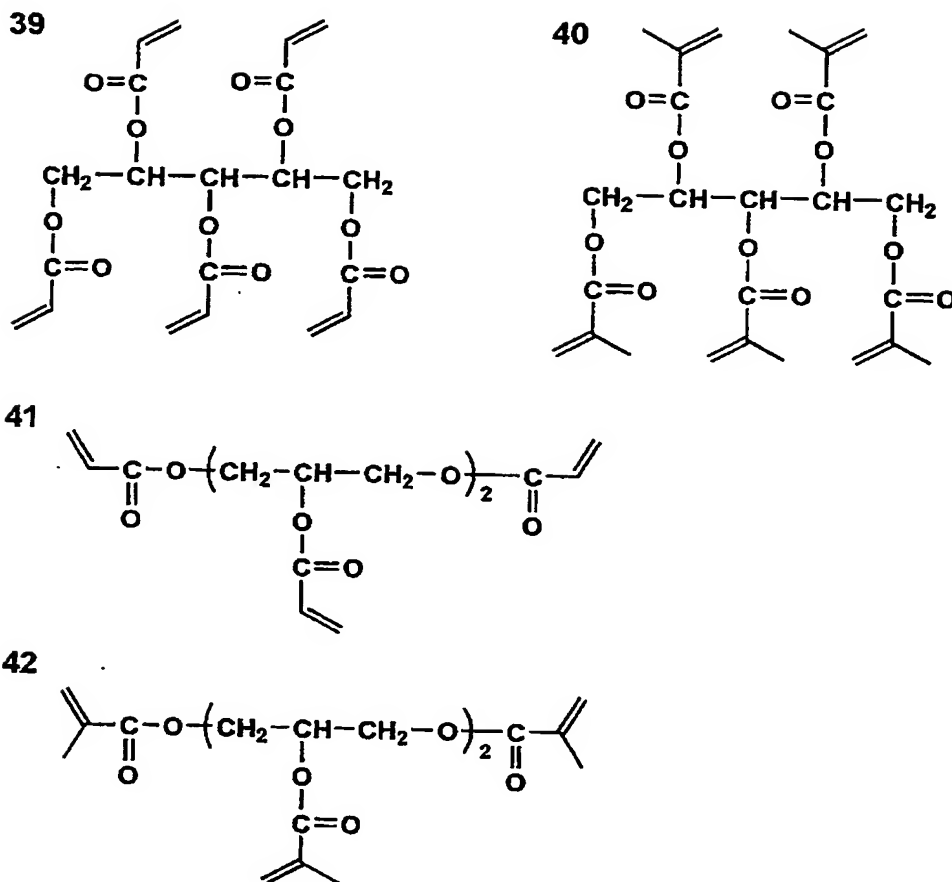
【0127】

【化3】



**【 0 1 2 8 】**

## 【化 4】



## 【0129】

またこれら以外にも、重合性不飽和二重結合を複数有する低分子化合物として、以下に挙げるような化合物も好ましく用いることができる。

## 【0130】

例えば、ジビニルスルホン、ジビニルベンゼン、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジアリルアミン、ジアリルスルフィド、ジアリルジスルフィド、ジアリルフタレート、トリアリールトリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、N,N'-1,3-フェニレンジマレイミド、N,N'-1,4-フェニレンジマレイミド、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリフェニルシラン、(5-ビシクロヘプテニル)トリエトキシシラン、ボロンビニルジメチルシロキシド、ブテニルトリエトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、ジビニルテトラメチルジシラン、1



、3-ジアリルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジフェニル-1,3-ジメチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、メタクリロキシエトキシトリメチルシラン、メタクリロキシプロピルヘプタシクロペンチル-T8-シルセスキオキサン、オクタビニル-T8-シルセスキオキサン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス(ビニルジメチルシロキシ)シラン、ペンタビニルペンタメチルシクロペンタシロキサン、スチリルエチルトリメトキシシラン、テトラアリルシラン、テトラアリロキシシラン、テトラキス(2-メタクリロキシエトキシ)シラン、テトラキス(ビニルジメチルシロキシ)シラン、1,1,3,3-テトラビニルジメチルジシロキサン、テトラビニルシラン、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリビニルエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、1-フェニル-1-トリメチルシロキシエチレン、2-トリメチルシロキシ-4-アリロキシジフェニルケトン、トリス(ビニルジメチルシロキシ)メチルシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニルメチルシラン、トリビニルシラン、1,3,5-トリビニル-1,3,5-トリメチルシクロトリシラザン、1,3,5-トリビニル-1,1,3,3,5,5-ペンタメチルトリシロキサン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アクリル酸アルミニウム、メタクリルオキシトリ- $n$ -ブチルすず、テトラアリルすず、ホウ素ビニルジメチルシロキサイド、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキサイド、チタンメタクリレートイソプロポキサイド、ジルコニウムジメタクリレートジブトキサイド、ジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ- $n$ -プロポキサイド、銅(II)メタクリルオキシエチルアセトアセテート、エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリエステル樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリウレタン樹脂等のオリゴマー、等を挙げることができる。

【0131】

これらの重合性不飽和二重結合を有する低分子化合物は、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。また、不飽和二重結合基を1つ有する低分子化合物を架橋ポリマーの構造中に含んでも良いが、架橋ポリマーの耐熱性を保つためには、架橋ポリマーの50質量%以上は、本発明に係る不飽和二重結合基を複数有する低分子化合物から形成されることが好ましい。

#### 【0132】

また透明フィルム中の本発明に係る架橋ポリマーの含有量としては、透明フィルムの全質量に対して、5～50質量%が好ましい。該架橋ポリマーの添加量が5質量%より少ないと、架橋ポリマーの添加による耐熱性向上の効果が認められず、高温加熱時に流動しやすくなるため好ましくない。一方、50質量%を越えると、透明フィルムがもろくなってしまうため、好ましくない。

#### 【0133】

本発明のセミIPN型ポリマーアロイフィルムにおいて、本発明に係るセルロースエステル中の本発明に係る重合性不飽和二重結合を複数有する低分子化合物を架橋重合させる方法は、任意であり、例えば、加熱、エネルギー線照射等により架橋重合させることができるが、重合速度が速いことや、セルロース誘導体を有機溶剤に溶解する時に熱をかけることがあるため、エネルギー線照射による架橋重合が好ましい。

#### 【0134】

エネルギー線としては、例えば、電子線、 $\gamma$ 線、X線、紫外線、可視光線、赤外線等を用いることができ、中でも装置および取扱いの簡便さから紫外線を用いることが好ましい。照射する紫外線の強度は、0.1～5000 mW/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、10～1000 mW/cm<sup>2</sup>の範囲が更に好ましい。その照射時間も任意であるが、一般に0.1～100秒程度が好ましい。また、エネルギー線として紫外線や可視光線を用いる場合には、重合速度を速める目的で、光重合開始剤を含有させることも好ましい。更に、紫外線の照射を不活性ガス雰囲気下で行うことによって、重合速度を速め、かつ重合度を上げることが可能である。

#### 【0135】

このような好ましい光重合開始剤としては、ベンゾイン誘導体、イルガキュア 651 のようなベンジルケタール誘導体、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュア 184）のような  $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェノン誘導体、イルガキュア 907 のような  $\alpha$ -アミノアセトフェノン誘導体などが挙げられる。

#### 【0136】

また、電子線も本発明に用いることのできる好ましいエネルギー線である。電子線を用いると、溶剤、凝固液、その他の添加剤などの紫外線吸収の影響を受けないため、これらの選択の幅が広がると共に、製膜速度も向上する。なお、加熱により架橋重合させる場合においても、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）や過酸化ベンゾイル（BPO）のような、重合開始剤を添加することが好ましい。

#### 【0137】

次に、セルロースエステルフィルム、セルロースエステルからなる有機-無機ハイブリッドフィルム、或いは、セミ IPN 型ポリマーアロイフィルムの製造方法について説明する。

#### 【0138】

本発明のディスプレイ用透明フィルムは、鏡面仕上げした支持体上に前記セルロースエステルを含有する成分を、例えば、メチレンクロライド、酢酸メチルまたメタノール、エタノール等の有機溶媒で溶解したドープ液を流延（キャスト工程）して形成される。このような流延製膜から得られるフィルムは平面性が高くディスプレイ用透明フィルムとして好ましい。ここで、セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用する有機溶媒を主（有機）溶媒または主たる（有機）溶媒という。

#### 【0139】

良溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類、ぎ

酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類の他、メチルセロソルブ、ジメチルイミダゾリノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、ニトロエタン、塩化メチレンなどが挙げられるが、1, 3-ジオキソラン、THF、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸メチルおよび塩化メチレンが好ましい。

#### 【0140】

ドーブには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。これらは、ドーブを金属支持体に流延した後、溶媒が蒸発し始めてアルコールの比率が多くなることでウェブ（支持体上にセルロース誘導体のドーブを流延した以降のドーブ膜の呼び方をウェブとする）をゲル化させ、ウェブを丈夫にし金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロース誘導体の溶解を促進したりする役割もあるし、反応性金属化合物のゲル化、析出、粘度上昇を抑える役割もある。

#### 【0141】

炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*ter*-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルを挙げることが出来る。これらのうち、ドーブの安定性に優れ、沸点も比較的低く、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は、単独ではセルロース誘導体に対して溶解性を有しておらず、貧溶媒という。

#### 【0142】

このような条件を満たし好ましい高分子化合物であるセルロースエステル誘導体を高濃度に溶解する溶剤として最も好ましい溶剤は塩化メチレン：エチルアルコールの比が95：5～80：20の混合溶剤である。

#### 【0143】

前記流延（キャストイング工程）はドーブを加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属ベルト或いは回転する金属ドラムの流延用支持体（以降、単に支持

体ということもある) 上に加圧ダイからドープを流延する工程である。流延用支持体表面は鏡面となっている。その他の流延方法としては流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法等もあるが、口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にし易いコートハンガーダイやTダイ等の加圧ダイが好ましい。

#### 【0144】

ウェブを流延用支持体上で加熱し溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がより好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。

#### 【0145】

支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離した後、剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量があまり大きすぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

#### 【0146】

製膜速度を上げる方法として、残留溶媒が多くとも剥離できるゲル流延法（ゲルキャストイング）がある。ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らかすぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。

#### 【0147】

乾燥はウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター装置を用いてウェブを乾燥する工程であり、乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥はフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通して、通常乾燥温度は40～250℃

で、70～180℃が好ましい。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組み合わせに応じて乾燥条件を適宜選ばよい。

#### 【0148】

流延用支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは巾方向に収縮しようとする。高温度で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、でき上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この観点から、例えば、特開昭62-46625号に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を巾方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。

#### 【0149】

セルロースアセテートフィルムは、乾燥後、ディスプレイ基板用透明フィルムとして好ましい低い線膨張率をうるためには、特開2003-55477において開示されているように延伸することが好ましい。

#### 【0150】

延伸工程においては、少なくとも一方向に延伸することが好ましく、面内すべての方向で線膨張率を低く抑えるために二軸延伸することがより好ましい。二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法があるが、連続製造の観点から逐次二軸延伸法が好ましい。ドープを流延してフィルム化した後に、バンドもしくはドラムからフィルムを剥ぎ取り、次いで延伸をする。剥離する時点でのウェブの下記式で表される残留溶媒量が余り多すぎると剥離しにくかったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりするため、10～120質量%で剥離することが好ましい。

#### 【0151】

支持体上の剥離位置における温度は、好ましくは10～40℃であり、さらに好ましくは11～30℃である。また、剥離を容易にする観点から、該剥離位置におけるウェブの残留溶媒量は20～100質量%が好ましく、さらに好ましくは30～90質量%である。

#### 【0152】

$$\text{残留溶媒量 (質量\%)} = \{ (M-N) / N \} \times 100$$

ここで、Mはウェブ（溶媒を含有したフィルム）の任意時点における質量、NはMのウェブを120℃で3時間乾燥させた時の質量である。

#### 【0153】

延伸は、長手（MD：縦）方向、幅（TD：横）方向に各々少なくとも一回以上実施することが好ましく、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸することがより好ましい。

#### 【0154】

##### (1) 横延伸

予熱フィルムを横延伸する前に、50℃以上150℃以下、より好ましくは60℃以上140℃以下、さらに好ましくは70℃以上130℃以下で予熱することが好ましい。予熱する時間は、5秒以上3分以下、より好ましくは10秒以上2分以下、さらに好ましくは15秒以上90秒以下である。予熱は、フィルムをチャックで把持したままテンター内で実施することが好ましい。

#### 【0155】

延伸予熱に引き続き、TD（幅）方向に延伸する。延伸速度は、5～300%/分であることが好ましく、より好ましくは10～200%/分、さらに好ましくは15～150%/分である。本発明においては、このような低速で延伸することが好ましい。（通常のポリマーフィルム（例えばポリエステル）は、500%/分以上の高速で延伸することが一般的である。）このような延伸は、80℃以上160℃以下、より好ましくは90℃以上150℃以下、さらに好ましくは100℃以上145℃以下の温度で行なうことが好ましい。延伸は、テンターを用いてフィルムの両端を把持して行なうことが好ましい。好ましい延伸倍率は、3%以上100%以下、より好ましくは5%以上40%以下、さらに好ましくは7%以上35%以下、最も好ましいのは10%以上30%以下である。さらに本発明では、フィルムに以下の処理を実施することが好ましい。

イ) フィルムの温度を、長手方向に10℃以上30℃以下で温度を上昇させながら延伸することが好ましい。温度の上昇は、12℃以上28℃以下であることが好ましく、15℃以上25℃以下であることがさらに好ましい。延伸により高度

に配向させるほど延伸方向の線膨張率を小さくできるが、セルロースアセテートフィルムのような脆性ポリマーのフィルムは、延伸中に破断し易い。特に横延伸は両端をクリップで把持して延伸するために、応力が把持部分に集中して破断が生じやすい。フィルムを破断せずに高配向させるために、前記のように昇温させながら延伸することが好ましい。さらに本発明においては、残留溶剤が多くフィルムが可塑化されている状態においては低温で延伸し、フィルムを昇温して溶剤が揮発した状態において高温で延伸することにより、破断の発生も無く、フィルム面内の全領域においてバランスよく延伸され、より線膨張率の改善されたフィルムを得ることができる。

ロ) 線膨張率のムラ低下策として、横延伸後に、延伸温度 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上延伸温度以下、より好ましくは延伸温度 $-40^{\circ}\text{C}$ 以上延伸温度以下、さらに好ましくは延伸温度 $-30^{\circ}\text{C}$ 以上延伸温度以下において、 $1\%$ 以上 $20\%$ 以下、より好ましくは $2\%$ 以上 $15\%$ 以下、さらに好ましくは $4\%$ 以上 $12\%$ 以下緩和することが好ましい。これにより延伸中に幅方向で発生した延伸ムラ（ボーイング）を低減させることができる。好ましい緩和時間は $5$ 秒以上 $300$ 秒以下であり、より好ましくは $10$ 秒以上 $200$ 秒以下、さらに好ましくは $15$ 秒以上 $100$ 秒以下である。

### 【0156】

#### (2) 縦延伸

予熱フィルムを縦延伸する前に、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ 以上 $140^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $70^{\circ}\text{C}$ 以上 $130^{\circ}\text{C}$ 以下で予熱することが好ましい。予熱する時間は、 $5$ 秒以上 $3$ 分以下、より好ましくは $10$ 秒以上 $2$ 分以下、さらに好ましくは $15$ 秒以上 $90$ 秒以下である。予熱は熱ロール上あるいは／および加熱槽中を通過させて予熱することが好ましい。

### 【0157】

延伸フィルムの延伸処理における延伸速度は、好ましくは $50\%$ /分以上 $1000\%$ /分以下、より好ましくは $80\%$ /分以上 $800\%$ /分以下、さらに好ましくは $100\%$ /分以上 $700\%$ /分以下である。好ましい延伸温度は $115^{\circ}\text{C}$ 以上 $160^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $120^{\circ}\text{C}$ 以上 $155^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましく



は125℃以上150℃以下である。好ましい延伸倍率は3%以上100%以下、より好ましくは5%以上40%以下、さらに好ましくは7%以上35%以下、最も好ましいのは10%以上30%以下である。

#### 【0158】

延伸は、ヒートロールあるいは／および放射熱源（IRヒーター等）を用いて、あるいは恒温槽中で加熱しながら、少なくとも二対の周速の異なる（出口側の周速を入口側より速くする）ニップロールを用いて実施することが好ましい。

#### 【0159】

さらに本発明では、フィルムに以下の処理を実施することが好ましい。

イ) 線膨張率ムラの低下策として延伸直前のロール（入口側ニップロール）の温度を、好ましくは70℃以上160℃以下、より好ましくは75℃以上140℃以下、さらに好ましくは80℃以上120℃以下にする。一般には、このロール温度はT<sub>g</sub>以上に設定される。残留溶剤を含むセルロースアセテートフィルムはニップロールに粘着し易く、これにより発生した皺が延伸ムラを引き起こす。延伸直前のロールの温度を上記のようにT<sub>g</sub>以下とすることで、ロールにまとわりついて粘着することを防止できる。

#### 【0160】

ロ) 線膨張率ムラの低下策として、延伸ロール間隔を、好ましくはベース幅の3倍以上8倍以下、より好ましくは3.5倍以上7.5倍以下、さらに好ましくは4倍以上7倍以下の間隔で延伸する。通常の延伸は2倍以下の短い間隔で延伸するが、このような短い間では十分に分子を配向させることができず、線膨張率を充分小さくすることができない。本発明においては、十分に分子配向を強くし、線膨張率を低減するため、上記のような長いスパンのロール間で延伸することが好ましい。

#### 【0161】

ハ) フィルムの端部の温度を、好ましくは中央部より10℃以上30℃以下、より好ましくは13℃以上27℃以下、さらに好ましくは15℃以上2℃以下高くする。これにより、端部が強く延伸され発生する延伸ムラを抑制できる。このような方法は、上述のような長いスパン間での延伸の場合、特に幅方向の延伸ム

ラが発生し易く、これと組み合わせて実施することが特に有効である。フィルムにこのような温度分布を設けるには、両端部に放射熱源（IRヒーターやハロゲンヒーター）を用い、端部だけを局部的に加熱してもよく、ニップロールのなかに分割ヒーターを内蔵し、これにより温度差を与えても良い。

#### 【0162】

緩和延伸後、冷却しながら緩和しても良い。冷却は延伸温度から2段以上の温調ロールを用いて順次冷却する。このとき隣接したロールの温度差を50℃以下にすることが好ましい。これを越え急冷するとフィルムに皺が発生し、これが延伸ムラを引き起こし、フィルムの湿度膨張係数のムラとなる。この間に温調ロールの周速を出口側を遅くすることで緩和処理することも好ましい。緩和量は10%以下が好ましく、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。

#### 【0163】

ここで製膜するディスプレイ用透明フィルムがセルロースエステルと架橋（メタ）アクリレート等のセミIPN型ポリマーアロイの場合、延伸操作は（メタ）アクリレートモノマーの重合前に行うことが好ましいため、延伸後に（メタ）アクリレートモノマーを重合させる活性放射線の照射を行う。

#### 【0164】

##### 〈防湿膜〉

本発明のディスプレイ基板用透明フィルムには、水蒸気透過性を低減させるため、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属炭化物等の皮膜を、防湿膜として透明フィルムの少なくとも一方の面に形成することが好ましい。これらは積層されていても良いし、両面に形成されていても良い。

#### 【0165】

こうした膜に使用される金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物としてはケイ素、ジルコニウム、チタン、タンゲステン、タンタル、アルミニウム、亜鉛、インジウム、クロム、バナジウム、スズ、ニオブから選ばれる1種類以上の元素の酸化物、窒化物あるいは炭化物、酸窒化物が挙げられ、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化珪素が好ましいが、特に好ましくは酸化ケイ素が主た

る成分である金属酸化物膜である。主たる成分であるとは、主たる成分について防湿膜の成分内の比率が80質量%以上であることをいう。

#### 【0166】

金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物は例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によって製膜することができるが、後述する大気圧プラズマ放電処理方法が好ましい方法である。

#### 【0167】

また、J. Sol-Gel Sci. Tech., p141~146 (1998) に開示されているように、金属酸化物や金属窒化物、金属酸窒化物、金属炭化物の薄膜はひび割れやすく、割れたクラックから水蒸気がもれてしまうため、金属酸化物や金属窒化物、金属酸窒化物の防湿膜の上にさらに各種コーティング材を塗布することで前記クラックを封止し、一層の透湿度の低減をはかることもできる。

#### 【0168】

〈透明導電膜〉

次に透明導電膜について説明する。

#### 【0169】

本発明に係る透明導電膜とは、一般に工業材料としてよく知られているものであり、可視光(400~700nm)をほとんど吸収せず透明で、しかも良導電体の膜のことである。電気を運ぶ自由荷電体の透過特性が可視光域で高く、透明であり、しかも電気伝導性が高いため、有機EL表示装置、液晶表示装置等のディスプレイ用透明電極として用いられる。透明導電膜をディスプレイ用透明電極として使用する場合には、膜強度と面抵抗のバランスより、透明導電膜の膜厚を約100~140nmとすることが好ましい。

#### 【0170】

透明導電膜としては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ などの金属酸化物膜及びドーパントによる複合酸化物膜が挙げられる。

#### 【0171】

ドーパントによる複合酸化物膜としては、例えば、酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜、酸化錫にフッ素をドーピングして得られるFTO膜、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系アモルファスからなるIZO膜等が挙げられる。

#### 【0172】

このような透明導電膜は、例えば、塗布に代表される湿式成膜法や、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空を用いた乾式成膜法で形成されても良いが、本発明の導電性フィルム上に透明導電膜を形成する手段としては、製膜プロセスが簡便な大気圧プラズマ放電処理方法が好ましい方法である。

#### 【0173】

##### 〈大気圧プラズマ処理方法〉

大気圧プラズマ処理方法とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に電界を発生させることで、電極間にある反応性ガスをプラズマ状態とし、このプラズマ状態となった反応性ガスに基材を晒すことによって基材上に膜を形成する方法である。

#### 【0174】

本発明において、大気圧近傍とは、 $20\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$ の圧力を表すが、 $93\text{ kPa} \sim 104\text{ kPa}$ がより好ましい。

#### 【0175】

本発明に係わるセルロースエステルフィルム（以下、基材フィルムともいう）に本発明に係る透明導電膜を形成する大気圧プラズマ処理方法による装置及び方法についてその一例を説明する。

#### 【0176】

##### 〈大気圧プラズマ放電処理装置〉

大気圧プラズマ放電処理装置は、アース電極であるロール電極と、対向する位置に配置された印加電極である複数の固定電極を有し、これらの電極の間で放電させ、当該電極間に導入した不活性ガスと反応性ガスを含有する反応ガスをプラズマ状態とし、該ロール電極に巻回されながら移送する基材フィルムを該プラズマ状態の反応ガスに晒すことによって、該フィルムの上に防湿膜や導電膜等の薄

膜を形成する。

【0177】

他の方式としては、基材フィルムを電極間ではない電極近傍に置きあるいは移送させ、発生したプラズマを基材フィルム上に吹き付けて薄膜形成を行うジェット方式等がある。

【0178】

図1は、本発明に係る大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理装置の一例を示す図である。図1はプラズマ放電処理装置30、ガス充填手段50、電圧印加手段40、及び電極温度調節手段60から構成されている。ロール回転電極35と角筒型固定電極群36として、基材フィルムCFをプラズマ放電処理するものである。基材フィルムCFは図示されていない元巻きから巻きほぐされて搬送して来るか、または前工程から搬送されて来てガイドロール64を経てニップロール65で基材フィルムに同伴して来る空気等を遮断し、ロール回転電極35に接触したまま巻き回されながら角筒型固定電極群36との間を移送され、ニップロール66、ガイドロール67を経て、図示してない巻き取り機で巻き取られるか、次工程に移送する。反応ガスはガス充填手段50で、ガス発生装置51で発生させた反応ガスGを、流量制御して給気口52より放電処理室32のプラズマ放電処理容器31内に入れ、該プラズマ放電処理容器31内を反応ガスGで充填し処理排ガスG'を排気口53より排出するようにする。次に電圧印加手段40で、高周波電源41により角筒型固定電極群36に電圧を印加し、ロール回転電極35にはアースを接地し、電極間で放電プラズマを発生させる。ロール回転電極35及び角筒型固定電極群36を電極温度調節手段60を用いて媒体を加熱または冷却し電極に送液する。電極温度調節手段60で温度を調節した媒体を送液ポンプPで配管61を経てロール回転電極35及び角筒型固定電極群36内側から温度を調節する。

【0179】

プラズマ放電処理の際、基材フィルムの温度によって得られる薄膜の物性や組成は変化することがあり、これに対して適宜制御することが好ましい。媒体としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましく用いられる。プラズマ放電処理の際

、幅手方向あるいは長手方向での基材フィルムの温度ムラが出来るだけ生じないようにロールを用いた回転電極の内部の温度を制御することが望まれる。なお、68及び69はプラズマ放電処理容器31と外界を仕切る仕切板である。

#### 【0180】

なお、放電プラズマ処理に用いられる反応ガスは、給気口52からプラズマ放電処理容器31に導入され、処理後のガスは排気口53から排気される。

#### 【0181】

図2は、ロール電極の金属等の導電性母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

#### 【0182】

図2において、アース電極であるロール回転電極35aは、金属等の導電性の母材35Aに対し、誘電体被覆層として、セラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したセラミックス被覆処理した誘電体35Bを被覆した組み合わせで構成されているものである。セラミックス被覆処理誘電体を片肉で1mm被覆し、アースに接地してある。また、溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

#### 【0183】

または、誘電体層として、ガラスライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

#### 【0184】

金属等の導電性の母材35Aとしては、チタン金属またはチタン合金、銀、白金、ステンレススティール、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料またはアルミニウムとセラミックスとの複合材料を挙げることが出来るが、電極の安定性という観点からはチタン金属またはチタン合金が好ましい。

#### 【0185】

導電性の母材及び誘電体についての詳細については後述する。

図3は、印加電極としての角筒型固定電極群の1個を取り出した角筒型固定電

極の母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

#### 【0186】

図3において、角筒型電極36aは、金属等の導電性の母材に対し、図2同様の誘電体被覆層を有している。すなわち、中空の金属パイプに対し、上記同様の誘電体を被覆し、放電中は冷却水による冷却が行えるようになっている。尚、角筒型固定電極の数は、上記ロール電極の円周より大きな円周上に沿って14本設置されている。

#### 【0187】

図3に示した角筒型電極36aは、円筒型電極に比べて、放電範囲（放電面積）を広げる効果があるので、本発明の薄膜形成方法に好ましく用いられる。

#### 【0188】

印加電極に電圧を印加する電源としては、特に限定はないが、パール工業製高周波電源（200kHz）、パール工業製高周波電源（800kHz）、日本電子製高周波電源（13.56MHz）、パール工業製高周波電源（150MHz）等が使用出来る。

#### 【0189】

上記電極間の距離は、電極の導電性母材に設けた固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定される。上記電極の一方に誘電体を設けた場合の誘電体表面と電極の最短距離、上記電極の双方に誘電体を設けた場合の誘電体表面同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う観点から0.5～20mmが好ましく、特に好ましくは $1 \pm 0.5$ mmである。

#### 【0190】

電源41より角筒型固定電極群36に印加される電圧の値は適宜決定されるが、例えば、電圧が10V～10kV程度で、電源周波数は100kHzを越えて150MHz以下に調整される。ここで電源の印加法に関しては、連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードとパルスモードと呼ばれるON/OFFを断続的に行う断続発振モードのどちらを採用しても良いが連続モードの方がより緻密で良質な膜が得られる。

## 【0191】

プラズマ放電処理容器 31 はパイレックス (R) ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレススチールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとって良い。

## 【0192】

また、放電プラズマ処理時の基材フィルムへの影響を最小限に抑制するために、放電プラズマ処理時の基材フィルムの温度を常温 (15℃～25℃) ～300℃以下の温度に調整することが好ましい。上記の温度範囲に調整するため、必要に応じて電極、基材フィルムは温度調節手段で冷却や加熱をしながら放電プラズマ処理される。

## 【0193】

## 〈反応ガス〉

本発明のディスプレイ基板用透明フィルム上に防湿膜を形成する反応ガスについて説明する。使用する反応ガスは、基本的に、不活性ガスと、薄膜を形成するための反応性ガスを含んでなる反応ガスである。

## 【0194】

使用する反応ガスは不活性ガスと反応性ガスを含有する混合ガスである。

不活性ガスとは、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等の希ガス、もしくは窒素等を挙げることが出来るが、本発明に記載の効果をを得るためには、ヘリウム、アルゴン、窒素が好ましく用いられる。緻密で、高精度の薄膜を形成するためには、希ガスとしてアルゴンを用いることが最も好ましい。アルゴンを用いると、高密度プラズマを発生しやすいのではないかと推定される。アルゴンガスは、反応ガス (希ガスと反応性ガスの混合ガス) 100体積%に対し、90.0～99.9体積%含有されることが好ましい。

## 【0195】

防湿膜の薄膜を形成を実施するにあたり、使用する反応ガスは、基本的に、不



活性ガスと、薄膜を形成するための反応性ガスを含んでなる。反応性ガスは、反応ガスに対し0.01～10体積%含有させることが好ましい。薄膜の膜厚としては、0.1～1000nmの範囲の薄膜が得られる。

#### 【0196】

反応性ガスは、放電空間でプラズマ状態となり、薄膜を形成する成分を含有するものであり、有機金属化合物、有機化合物、無機化合物、またこれら直接薄膜を形成する化合物と水素ガス、酸素ガス、炭酸ガス等補助的に使用するガスとがある。

#### 【0197】

##### 〈防湿膜形成用反応性ガス〉

防湿膜形成用反応性ガスには、適切な防湿性を得ることの出来る化合物であれば制限なく使用出来るが、チタン化合物、錫化合物、珪素化合物、フッ素化合物、フッ素を有する珪素化合物あるいはこれらの化合物の混合物を好ましく用いることが出来るが、最も好ましくはケイ素化合物である。

#### 【0198】

防湿膜形成用反応性ガスに使用できる珪素化合物としては、有機珪素化合物、珪素水素化合物、ハロゲン化珪素化合物等を挙げることが出来、有機珪素化合物としては、例えば、テトラエチルシラン、テトラメチルシラン、テトライソプロピルシラン、テトラブチルシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルシランジアセトアセトナート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等を挙げることができ、珪素水素化合物としては、テトラ水素化シラン、ヘキサ水素化ジシラン等を挙げることができ、ハロゲン化珪素化合物としては、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン等を挙げることができる。

#### 【0199】

防湿膜形成用反応性ガスに使用できるチタン化合物としては、有機チタン化合物、チタン水素化合物、ハロゲン化チタン等があり、有機チタン化合物としては、例えば、トリエチルチタン、トリメチルチタン、トリイソプロピルチタン、ト

リブチルチタン、テトラエチルチタン、テトライソプロピルチタン、テトラブチルチタン、トリエトキシチタン、トリメトキシチタン、トリイソプロポキシチタン、トリブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルジメトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン、テトラジメチルアミノチタン、ジメチルチタンジアセトアセトナート、エチルチタントリアセトアセトナート等が挙げられ、チタン水素化合物としてはモノチタン水素化合物、ジチタン水素化合物等が挙げられ、ハロゲン化チタンとしては、トリクロロチタン、テトラクロロチタン等が挙げられる。

### 【0200】

防湿膜形成用反応性ガスに使用できる錫化合物としては、有機錫化合物、錫水素化合物、ハロゲン化錫等であり、有機錫化合物としては、例えば、テトラエチル錫、テトラメチル錫、二酢酸ジ-n-ブチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、テトラエトキシ錫、メチルトリエトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、トリイソプロピルエトキシ錫、ジエチル錫、ジメチル錫、ジイソプロピル錫、ジブチル錫、ジエトキシ錫、ジメトキシ錫、ジイソプロポキシ錫、ジブトキシ錫、錫ジブチラート、錫ジアセトアセトナート、エチル錫アセトアセトナート、エトキシ錫アセトアセトナート、ジメチル錫ジアセトアセトナート等を挙げることができる。なお、このようにして、形成された酸化錫層は表面比抵抗値を $10^{11}\Omega/\text{cm}^2$ 以下に下げることが出来るため、帯電防止層としても有用であるし、防湿膜ではなく導電膜として使用しても構わない。また、これらの反応性ガスを2種以上を同時に混合して使用することが出来る。

### 【0201】

上記の有機珪素化合物、有機チタン化合物または有機錫化合物は、取り扱い上の観点から金属水素化合物、金属アルコキシドが好ましく、腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、金属アルコキシドが好ましく用いられる。

### 【0202】

〈透明導電膜形成用反応性ガス〉

次に、大気圧プラズマ処理により透明導電膜を形成するために用いられる透明導電膜形成用反応性ガスは、放電空間でプラズマ状態となり、透明導電膜を形成する成分を含有するものであり、 $\beta$ ジケトン金属錯体、金属アルコキシド、アルキル金属等の有機金属化合物が用いられる。反応性ガスには透明導電膜主成分となる反応性ガスとドーピングを目的に少量用いられる反応性ガスがある。更に、透明導電膜の抵抗値を調整する為に用いる反応性ガスがある。

#### 【0203】

透明導電膜の形成において主成分として用いられる反応性ガスは、分子内に酸素原子を有する有機金属化合物が好ましい。例えば、インジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、インジウムメチル（トリメチル）アセチルアセテート、インジウムアセチルアセトナート、インジウムイソプロポキシド、インジウムトリフルオロペンタンジオネート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル3，5-ヘプタンジオネート）インジウム、ペンタジエニルインジウム、ジ-*n*-ブチルビス（2，4-ペンタンジオネート）スズ、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズ、ジ-*t*-ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、ジンクアセチルアセトナート等を挙げることができる。この中で特に、好ましいのはインジウムアセチルアセトナート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル3，5-ヘプタンジオネート）インジウム、ジンクアセチルアセトナート、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズである。

#### 【0204】

ドーピングに用いられる反応性ガスとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシド、ニッケルアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナート、ボロンイソプロポキシド、*n*-ブトキシアンチモン、トリ-*n*-ブチルアンチモン、ジ-*n*-ブチルビス（2，4-ペンタンジオネート）スズ、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズ、ジ-*t*-ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、テトラブチルスズ、ジンクアセチルアセトナート、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン、4フッ化メタン等を挙げることができる。

#### 【0205】

透明導電膜の抵抗値を調整する為に用いる反応性ガスとしては、例えば、チタントリイソプロポキシド、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等を挙げることができる。

#### 【0206】

透明導電膜主成分として用いられる反応性ガスとドーピングを目的に少量用いられる反応性ガスの量比は、成膜する透明導電膜の種類により異なる。例えば、酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜においては得られるITO膜のIn/Snの原子数比が100/0.1~100/15の範囲になるように反応性ガス量を調整する。好ましくは、100/0.5~100/10の範囲になるよう調整する。In/Snの原子数比はXPS測定により求めることができる。

#### 【0207】

酸化錫にフッ素をドーピングして得られる透明導電膜（FTO膜という）においては、得られたFTO膜のSn/Fの原子数比が100/0.01~100/50の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。Sn/Fの原子数比はXPS測定により求めることができる。

#### 【0208】

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO系アモルファス透明導電膜（IZO膜）においては、In/Znの原子数比が100/50~100/5の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。In/Znの原子数比はXPS測定で求めることができる。

#### 【0209】

また、上述したITO膜、FTO膜、IZO膜において、例えば、Snのドーピング量としては5質量%以下であることが好ましい。

#### 【0210】

これらの反応性ガスは、放電プラズマ処理により基材フィルム上に均一な薄膜を形成する観点から、反応ガス中の含有率は、0.01~10体積%で有することが好ましいが、更に好ましくは、0.01~1体積%である。

#### 【0211】

更に、反応性ガスとして酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素

、水素、窒素から選択される成分を0.01～5体積%含有させることにより、反応促進され、且つ、緻密で良質な薄膜を形成することが出来る。

#### 【0212】

透明導電膜の膜厚としては、0.1nm～1000nmの範囲の透明導電膜が得られる。

#### 【0213】

また、上記の有機錫化合物、有機チタン化合物、有機珪素化合物、有機亜鉛化合物、または有機インジウム化合物を放電空間である電極間に導入するには、両者は常温常圧で、気体、液体、固体何れの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入出来るが、液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用される。また上記金属アルコキシドは、溶媒によって希釈して使用されても良く、この場合、希ガス中へ気化器等により気化して反応ガスに使用すればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、n-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用出来る。

#### 【0214】

##### 〈印加電圧〉

大気圧プラズマ処理による薄膜形成方法では、対向する電極間に、100kHzを越えた高周波電圧で、且つ、1W/cm<sup>2</sup>以上の電力（出力密度）を供給し、反応性ガスを励起してプラズマを発生させることが好ましい。

#### 【0215】

電極間に印加する高周波電圧の周波数の上限値は、好ましくは150MHz以下である。また、高周波電圧の周波数の下限値としては、好ましくは200kHz以上、更に好ましくは800kHz以上である。高周波電圧が、100kHzより小さいと、製膜速度が遅く生産性が劣ることがある。また、150MHzより大きいと透明フィルム表面が傷害されることがある。

#### 【0216】

電極間に供給する電力の下限値は、好ましくは1W/cm<sup>2</sup>以上であり、上限値としては、好ましくは50W/cm<sup>2</sup>以下、更に好ましくは20W/cm<sup>2</sup>以下

である。電力が  $1\text{ W}/\text{cm}^2$  より小さいと、製膜速度が遅く生産性が劣ることがある。また、 $50\text{ W}/\text{cm}^2$  より大きいと透明フィルム表面が傷害されることがある。なお、放電面積 ( $1/\text{cm}^2$ ) は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。本発明におけるように、高い周波数で、且つ、高い出力密度でハイパワーの電圧を印加する場合には、放電面積は片側の電極の放電面の総面積に相当する。この総面積で、前記電極に接続した電源から供給されるトータル電力 (W) を割り算すると、出力密度を算出することが出来る。

#### 【0217】

また、この大気圧プラズマ放電処理方法は、特に大面積において均一な膜厚を得るには、一組の対向する電極に印加するトータル電力は、 $15\text{ kW}$  を越えることが好ましく、より好ましくは  $30\text{ kW}$  以上、更に好ましくは  $50\text{ kW}$  以上である。発熱の観点からは、 $300\text{ kW}$  以下であることが好ましい。尚、トータル電力は、前記一組の電極に接続された電源から供給される電力 (W) に相当する。前記一組の電極に対し、電源が 2 以上接続されている場合には、これら電源全ての供給電力を足し算した値である。具体的には、前述の図 1 の大気圧プラズマ放電処理装置において、ロール回転電極 35 と角筒型固定電極群 36 を一組の対向する電極とし、それに接続された電源 41 から供給される電力のことになる。トータル電力の範囲を満たすには、放電面積がある程度大きいことが必要となる。

#### 【0218】

また、電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であっても構わないが、本発明の効果を高く得るためには、連続したサイン波であることが好ましい。

#### 【0219】

##### 〈電極〉

大気圧プラズマ処理に用いられる電極としては、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、このようなハイパワーの電界を、大面積の電極に印加しても、均一な放電状態を保つことが出来る高耐久電極をプラズマ放電処理装置に採用する必要がある。

## 【0220】

このような電極としては、金属等の導電性母材上の少なくとも放電面に誘電体を被覆したものであることが好ましい。少なくとも対向する印加電極とアース電極のどちらか片側に誘電体を被覆すること、好ましくは、印加電極とアース電極の両方に誘電体を被覆することである。

## 【0221】

誘電体被覆電極は、金属等の導電性母材と、セラミックスやガラス等の誘電体素材の複合部品であり、供給する電力、特にトータル電力が大きい場合には、誘電体の脆弱な部分から破壊されやすく、安定したプラズマ放電を維持することが難しい。特に、大きい放電面積を有する誘電体被覆電極においては、それが顕著であり、本発明におけるハイパワーを用いる薄膜形成方法を実施するためには、少なくとも一方の電極がそれに耐え得る誘電体被覆電極であることが必要となる。

## 【0222】

本発明において、誘電体被覆電極に用いられる誘電体としては、具体的には、比誘電率が6～45の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス溶射材、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニングにより設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電体が好ましい。

## 【0223】

また、誘電体被覆電極において、大電力に耐える他の好ましい態様としては、耐熱温度が100℃以上であることである。更に好ましくは120℃以上、特に好ましくは150℃以上である。尚、耐熱温度とは、絶縁破壊が発生せず、正常に放電出来る状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。このような耐熱温度は、上記のセラミックス溶射や、泡混入量の異なる層状のガラスライニングで設けた誘電体を適用したり、下記導電性母材と誘電体の線熱膨張係数の差の範囲内の材料を適宜選択する手段を適宜組み合わせることによって達成可能である。

## 【0224】

また、本発明に用いられる誘電体被覆電極において、別の好ましい仕様としては、誘電体と導電性母材との線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる組み合わせのものである。好ましくは $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。尚、線熱膨張係数とは、周知の材料特有の物性値である。

## 【0225】

線熱膨張係数の差が、この範囲にある導電性母材と誘電体との組み合わせとしては、導電性母材がチタンを70質量%以上含有するチタン金属またはチタン合金で、誘電体がセラミックス溶射被膜であるか、また誘電体がガラスライニングのものが好ましく用いられる。

## 【0226】

上記チタン金属またはチタン合金は、チタンを70質量%以上含有していれば、問題なく使用出来るが、好ましくは80質量%以上のチタンを含有しているものが好ましい。本発明に有用なチタン合金またはチタン金属は、工業用純チタン、耐食性チタン、高力チタン等として一般に使用されているものを用いることが出来る。工業用純チタンとしては、TIA、TIB、TIC、TID等を挙げることが出来、何れも鉄原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、水素原子等を極僅か含有しているもので、チタンの含有量としては、99質量%以上を有している。耐食性チタン合金としては、T15PBを好ましく用いることが出来、上記含有原子の他に鉛を含有しており、チタン含有量としては、98質量%以上である。また、チタン合金としては、鉛を除く上記の原子の他に、アルミニウムを含有し、その他バナジウムや錫を含有しているT64、T325、T525、TA3等を好ましく用いることが出来、これらのチタン含有量としては、85質量%以上を含有しているものである。これらのチタン合金またはチタン金属は熱膨張係数がステンレススティール、例えばAISI316に比べて、熱膨張係数が1/2程度小さく、金属母材としてチタン合金またはチタン金属の上に施された後述の誘電体との組み合わせがよく、高温、長時間での使用に耐えることが出来る。

## 【0227】



また、本発明における誘電体被覆電極において、大電力に耐える別の好ましい態様としては、誘電体の厚みが0.5～2mmであることである。この膜厚変動は、5%以下であることが望ましく、好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。

#### 【0228】

誘電体の空隙率をより低減させるためには、セラミックス等の溶射膜に、更に、無機化合物で封孔処理を行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では特に酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_x$ ) を主成分として含有するものが好ましい。

#### 【0229】

封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成したものであることが好ましい。封孔処理の無機化合物が金属酸化物を主成分とするものである場合には、金属アルコキシド等を封孔液として前記セラミック溶射膜上に塗布し、ゾルゲル反応により硬化する。無機化合物がシリカを主成分とするものの場合には、アルコキシシランを封孔液として用いることが好ましい。

#### 【0230】

ここでゾルゲル反応の促進には、エネルギー処理を用いることが好ましい。エネルギー処理としては、熱硬化（好ましくは200℃以下）や、紫外線照射などがある。更に封孔処理の仕方として、封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、よりいっそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極が出来る。

#### 【0231】

誘電体被覆電極の金属アルコキシド等を封孔液として、セラミックス溶射膜にコーティングした後、ゾルゲル反応で硬化する封孔処理を行う場合、硬化した後の金属酸化物の含有量は60モル%以上であることが好ましい。封孔液の金属アルコキシドとしてアルコキシシランを用いた場合には、硬化後の  $\text{SiO}_x$  ( $x$  は2以下) 含有量が60モル%以上であることが好ましい。硬化後の  $\text{SiO}_x$  含有量は、XPSにより誘電体層の断層を分析することにより測定する。

#### 【0232】

また、誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げする等の方法により、電極の表面粗さ  $R_{max}$  (JIS B 0601) を  $10\mu m$  以下にすることで、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことが出来、放電状態を安定化出来ること、更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、かつ、高精度で、耐久性を大きく向上させることが出来る。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材フィルムと接する側の誘電体において行われることが好ましい。

### 【0233】

#### 〈活性線硬化樹脂層〉

本発明のこれらディスプレイ基板用透明フィルムには、上記の防湿膜・透明導電膜のような金属化合物層を直接形成させてもよいが、他の中間層を少なくとも1層設けた上に形成させてもよい。他の層として、防眩層やクリアハードコート層等を好ましく用いることが出来、これらの層が紫外線等活性線により硬化する活性線硬化樹脂層であることが好ましく、このような紫外線で硬化された樹脂層の上に本発明に係る防湿膜・透明導電膜を形成させることによって耐擦り傷性に優れた透明導電性フィルムを得ることが出来る。

### 【0234】

この中間層は、大気圧プラズマ処理により金属酸化物層を形成する場合、接着性向上及びプラズマダメージ軽減の作用を有する。このように、中間層を設けることによって、本発明の透明フィルム上に直接、金属化合物層を形成する場合に比して金属化合物層の特性を上げることができる。また、この中間層によって本発明の透明フィルムと金属化合物層との間の密着性を向上させることができる。

### 【0235】

防眩層及びクリアハードコート層等の活性線硬化樹脂層は、重合性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層で、活性線硬化樹脂層である。ここで、活性線硬化樹脂層とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポ

リエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

#### 【0236】

##### 〈層構成〉

本発明に係わる前記ディスプレイ基板用透明フィルム上に防湿膜または透明導電膜のそれぞれの薄膜が製膜されたディスプレイ基板において、これらの層は、互いに積層されていても良いし、基板の片面ずつに成膜されていても良い。また防湿膜は両面に成膜されてもよい。

#### 【0237】

防湿膜と導電膜を積層する場合は、例えば、図1のような大気圧もしくはその近傍の圧力下で反応ガス雰囲気内でプラズマ放電処理装置を直列に2基を防湿膜・導電膜の順に2層積層するように並べて連続的に処理することが出来、この連続的積層処理は品質の安定やコスト削減、生産性の向上等から本発明の導電性フィルムの作製に適しており好ましい。無論同時に積層せずに、1層処理ごと、処理後巻き取り、逐次処理して積層してもよい。

#### 【0238】

導電膜が積層されていないディスプレイ基板用透明フィルムの裏面側には防汚層を設けても良い。また裏面にも防湿膜がある場合は、防湿膜の上に防汚層や反射防止層を積層しても良い。また、本発明の透明フィルムまたは透明導電性フィルムを他のフィルム状、シート状あるいは板状の成型物と貼り合わせて使用してもよい。

#### 【0239】

防汚層とは、透明基材表面に汚れがついて透過像を見にくくすることがないように、ゴミ・指紋等を付着しにくく、またふき取りやすく層である。防汚層は、例えば熱架橋性含フッ素ポリマーにイソプロピルアルコールを加えて、0.2質量%の粗分散液を調製し、最表面層の表面にバーコートで塗布することによって形成される。

#### 【0240】

本発明に係わるディスプレイ基板の好ましい構成例は以下に示す通りである。

(A) 本発明のディスプレイ基板用透明フィルム (基材) / 中間層 / 防湿膜 / 透明導電膜

(B) 防汚層 / 本発明のディスプレイ基板用透明フィルム (基材) / 中間層 / 防湿膜 / 透明導電膜

(C) 防湿膜 / 中間層 / 本発明のディスプレイ基板用透明フィルム (基材) / 中間層 / 透明導電膜

(D) 防汚層 / 防湿膜 / 中間層 / 本発明のディスプレイ基板用透明フィルム (基材) / 中間層 / 防湿膜 / 透明導電膜

〈透明、複屈折の波長分散特性〉

本発明の防湿膜または透明導電膜を形成したディスプレイ基板用透明フィルムにおいては、フィルムの全光線透過率が50%以上であるものが好ましい。しかし一般に光学用途に用いられるフィルムとしては、全光線透過率が80%以上のものが好ましく、より好ましくは90%以上のフィルムである。尚、全光線透過率とは、試験片の平行入射光束に対する全透過光束の割合である (JISK-7361-1 参照)。

#### 【0241】

また、本発明の防湿膜または透明導電膜を形成したディスプレイ基板用透明フィルムにおいて、法線方向から見たときの複屈折の波長分散特性が正であることが好ましく、ディスプレイ基板として複屈折の波長分散特性が正であるフィルムを用いると、可視光の全波長領域で偏光の補償が可能であり、複屈折を利用した表示方法を採用している液晶パネルにおいては色ずれを防ぐことができ、また、有機EL表示素子においては良好なコントラストを得ることができる。

#### 【0242】

これら透明導電膜を薄膜透明電極として、また必要ならこれをパターンニングしたのち、該透明導電膜上に、更に各種の機能性薄膜を積層して、前記の、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイまたタッチパネル等の電子デバイスを構成することができる。

#### 【0243】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

## 【0244】

## 実施例 1

## 〈合成例 1〉

J. Appl. Polym. Sci., vol. 58, 1263-1274 (1995) に記載の合成法を参考に合成を行った。

## 【0245】

ジアセチルセルロース (以下 DAC) 100 質量部を、脱水テトラヒドロフラン (以下 THF と略) 700 質量部に溶解後、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン (以下 IPTES と略) 10 質量部を滴下し、さらに触媒としてニラウリン酸ジブチルズを 0.8 質量部滴下し、そのまま 5 時間過熱還流しながら攪拌した。

## 【0246】

5 時間後に溶液の赤外吸収スペクトルを測定すると、IPTES のイソシアナート基に由来する、 $2271\text{ cm}^{-1}$  の吸収が消失していることが確認できたため、加熱を止めて放冷し、3 L のメタノール中に注いで再沈殿させ、収率 99.6 % で白色個体を得た。得られた白色固体の  $^{29}\text{Si}$ -NMR スペクトルを測定したところ、 $-45.25\text{ ppm}$  に単一の吸収が見られた。また、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定したところ、 $163.07\text{ ppm}$  にアミドカルボニルの吸収が見られ、目的のセルロースエステル 1 が得られていることを確認した。

## 【0247】

得られたセルロースエステル 1 の置換度を ASTM D817-96 に基づいて測定したところ、アセチル基 = 2.33、トリエトキシシリルプロピルアミドカルボニル基 = 0.10 だった。

## 【0248】

## 〈本発明の基板フィルム 101 の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール 60 質量部、塩化メチレン 685 質量部、D

AC100 質量部とを投入し、80℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドープAを得た。

#### 【0249】

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム101を得た。なお膜厚は最終的に100μmとなるように調整して塗布した。縦延伸、横延伸の具体的な条件については下記の通りである。

#### 【0250】

##### 横延伸

フィルムを80℃で10秒予熱した後、延伸終了時に130℃になるように温度勾配をつけながら延伸した。なお、延伸速度は100%/分で実施した。また予熱から延伸に移る際、延伸開始部に100mmの曲率半径を持たせてテンターレールを広げた。延伸の後、130℃で30秒間、フィルムを5%の緩和させた。なおこの状態で所定の延伸倍率となるように延伸を行った。

#### 【0251】

この後、チャックで把持していたフィルムの両端をスリットした。

##### 縦延伸

フィルムを90℃で10秒予熱した後、90℃に加熱した延伸直前のロールを通過させた後、フィルム中央部が130℃、両端部が145℃となるよう、幅方向に3分割した赤外線ヒーターで加熱しながら延伸した。なお、延伸ロール間隔をベース幅で割った値が5倍となるように設定した。また延伸速度はいずれも300%/分で実施した。この後、ロールの温度差を延伸温度から順に30℃ずつ低く設定した4本の冷却ロールを通過させフィルムを徐冷した。この間フィルムを縦方向に3%緩和させた。なおこの状態で所定の延伸倍率となるように延伸を行った。

#### 【0252】

以下同様に延伸倍率を変化させた。

なお残留溶媒量は下記の式にしたがって算出した。

残留溶媒量 (質量%) =  $(M - N) / N \times 100$

Mは剥ぎ取り直後のフィルム質量、Nは剥ぎ取ったフィルムを120℃で30分乾燥した直後のフィルム質量を表す。

#### 【0253】

〈本発明の基板フィルム102の作製〉

前記ドーパAをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム102を得た。なお膜厚は最終的に100μmとなるように調整して塗布した。

#### 【0254】

〈本発明の基板フィルム103の作製〉

前記ドーパAをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、ついでMD方向に30%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム103を得た。なお膜厚は最終的に100μmとなるように調整して塗布した。

#### 【0255】

〈本発明の基板フィルム104の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール60質量部、塩化メチレン685質量部、トリアセチルセルロース（以下TAC）100質量部を投入し、80℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドーパBを得た。

#### 【0256】

得られたドーパを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム104を得た。なお膜厚は最終的に100μmとなるように調整して塗布した。

#### 【0257】

〈本発明の基板フィルム 105 の作製〉

前記ドーパBをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム105を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して塗布した。

【0258】

〈本発明の基板フィルム 106 の作製〉

前記ドーパAをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、ついでMD方向に30%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム106を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して塗布した。

【0259】

〈本発明の基板フィルム 107 の作製〉

ミキシングタンクにドーパAを作製しておく。

【0260】

別のミキシングタンクに、テトラメトキシシラン25.2質量部、エタノール12.6質量部、塩化メチレン12.6質量部、0.5%硝酸水溶液12質量部、を順に投入し、120℃で1時間攪拌してドーパCを得た。

【0261】

得られたドーパCとドーパAを混合し、1時間攪拌してドーパDを得た。

添加したテトラメトキシシランがSiO<sub>2</sub>に全て変化したと仮定したときに前記ドーパA中のDACとSiO<sub>2</sub>の質量比が91:9となる量混合した。得られたドーパDを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム104を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して塗布した。



## 【0262】

〈本発明の基板フィルム108の作製〉

前記ドーパDをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム105を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して塗布した。

## 【0263】

〈本発明の基板フィルム109の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール60質量部、塩化メチレン685質量部、前記合成例1で合成したセルロースエステル1を100質量部投入し、120℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドーパEを得た。

## 【0264】

別のミキシングタンクに、同様にドーパCを作製しておいた。

得られたドーパEとドーパCを混合し、1時間攪拌してドーパFを得た。

## 【0265】

得られたドーパFを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム109を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して塗布した。

## 【0266】

〈本発明の基板フィルム110の作製〉

前記ドーパFをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム110を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して塗布した。

## 【0267】

〈本発明の基板フィルム 111 の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール 60 質量部、塩化メチレン 685 質量部、コロネート L（日本ポリウレタン社製）10 質量部、DAC 100 質量部と、を投入し、40℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドープ G を得た。

【0268】

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が 50% となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD 方向に 10%、ついで MD 方向に 10% 延伸を行ったのち、150℃で乾燥して本発明のフィルム 111 を得た。なお膜厚は最終的に 100  $\mu\text{m}$  となるように調整して塗布した。

【0269】

〈本発明の基板フィルム 112 の作製〉

前記ドープ G をバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が 60% となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD 方向に 20%、ついで MD 方向に 20% 延伸を行ったのち、150℃で乾燥して本発明のフィルム 112 を得た。なお膜厚は最終的に 100  $\mu\text{m}$  となるように調整して塗布した。

【0270】

〈本発明の基板フィルム 113 の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール 60 質量部、塩化メチレン 685 質量部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（化合物例 35）30 質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3 質量部、DAC 100 質量部と、を投入し、80℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドープ H を得た。

【0271】

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が 50% となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD 方向に 20%、ついで MD 方向に 20% 延伸を行ったのち、残留溶媒量が 3% 以下となったところでメタルハライドランプを用いて 200 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線をフィルムの両面からそれぞれ 10 秒間照射後、120℃で乾燥して本発明のフィルム 11

3を得た。なお膜厚は最終的に $100\mu\text{m}$ となるように調整して塗布した。

#### 【0272】

〈本発明の基板フィルム114の作製〉

前記ドーパHをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、ついでMD方向に30%延伸を行ったのち、残留溶媒量が3%以下となったところでメタルハライドランプを用いて $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線をフィルムの両面からそれぞれ10秒間照射後、 $120^\circ\text{C}$ で乾燥して本発明のフィルム114を得た。なお膜厚は最終的に $100\mu\text{m}$ となるように調整して塗布した。

#### 【0273】

〈本発明の基板フィルム115の作製〉

前記ドーパHをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に50%、ついでMD方向に50%延伸を行ったのち、残留溶媒量が3%以下となったところでメタルハライドランプを用いて $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線をフィルムの両面からそれぞれ10秒間照射後、 $120^\circ\text{C}$ で乾燥して本発明のフィルム115を得た。なお膜厚は最終的に $100\mu\text{m}$ となるように調整して塗布した。

#### 【0274】

〈比較例の基板フィルム116の作製〉

基板フィルム101を作製したのと同じドーパAを調製し、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、延伸操作はせずにそのまま $120^\circ\text{C}$ で乾燥し、本発明のフィルム116を得た。なお膜厚は最終的に $100\mu\text{m}$ となるように調整して塗布した。

#### 【0275】

〈比較例の基板フィルム117の作製〉

基板フィルム104を作製したのと同じドーパBを調製し、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、延伸操作はせずにそのまま $120^\circ\text{C}$ で乾燥し、本発明のフィルム117を得た。なお膜厚は最終的に $100\mu\text{m}$ となるように調整して塗布した。

## 【0276】

〈比較例の基板フィルム118〉

フィルム厚100 $\mu$ mのポリエーテルスルホンフィルムである住友ベークライト(株)製「スミライトFS-1300」を比較の基板フィルム118とした。

## 【0277】

〈比較例の基板フィルム119〉

フィルム厚100 $\mu$ mのポリカーボネートフィルムである帝人(株)製「ピュアエース」を比較の基板フィルム119とした。

## 【0278】

〈比較例の基板フィルム120〉

フィルム厚100 $\mu$ mのポリノルボルネンフィルムであるJSR(株)製「アトロン」を比較の基板フィルム120とした。

## 【0279】

以上、作製した本発明の基板フィルム101～115および比較例の基板フィルム116～120について下記の評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

## 【0280】

《ガラス転移温度、線膨張率の測定》

本発明のセルロースエステル類のガラス転移温度は、走査型示差熱量計(DSC)の測定では、不明確で測定されないことが多いため、熱応力歪み測定(TMA)における温度-歪み曲線の変曲点をガラス転移温度とした。

## 【0281】

熱応力歪み測定は、セイコーインスツルメンツ社製TMA-SS6100を用い、膜厚100 $\mu$ m、巾4mmの試料を、チャック間距離20mmで固定し、室温から180℃まで一旦昇温して残留ひずみを取ったあと、室温から5℃/min. で250℃まで昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張率を求めた。

## 【0282】

また上述の通り温度-歪み曲線の変曲点からガラス転移温度を求めた。

《複屈折、波長分散特性の測定》

王子計測機器（株）製自動複屈折計KOBRA-21ADHで測定し、各基板フィルムの面内のX方向、Y方向の屈折率の差に、厚みを $50\mu\text{m}$ と仮定して乗じた値を複屈折（nm）として表した。

【0283】

また、 $480\text{nm}$ におけるリタデーション値 $R_0(480)$ 及び $590\text{nm}$ におけるリタデーション値 $R_0(590)$ を、同様にKOBRA-21ADHを用いて測定し、下式のように $480\text{nm}$ での複屈折値と $590\text{nm}$ での複屈折値の比を計算し、複屈折の波長分散を評価した。

【0284】

$$P = R_0(480) / R_0(590)$$

《全光透過率の測定》

東京電色製TURBIDITY METER T-2600DAで測定した。

【0285】

【表1】

基板 フィルム No.	基板フィルム組成		延伸 倍率 (%)	全光 透過率 (%)	複屈折 (面内) (nm)	Tg (°C)	線膨 張率 (ppm/°C)	P	備考
	セルロースエステル	添加物							
101	DAC(100%)	—	10	93.3	2.2	203	49	0.97	本発明
102	DAC(100%)	—	20	93.3	3.3	203	36	0.97	本発明
103	DAC(100%)	—	30	93.3	4.8	203	27	0.97	本発明
104	TAC(100%)	—	10	93.3	1.2	193	47	0.98	本発明
105	TAC(100%)	—	20	93.3	2.5	193	34	0.98	本発明
106	TAC(100%)	—	30	92.2	3.2	193	25	0.98	本発明
107	DAC( 91%)	SiO <sub>2</sub> ( 9%)	10	92.2	3.2	225	49	0.98	本発明
108	DAC( 91%)	SiO <sub>2</sub> ( 9%)	20	92.2	4.2	225	36	0.98	本発明
109	セルロースエステル1( 91%)	SiO <sub>2</sub> ( 9%)	10	92.2	3.2	217	50	0.99	本発明
110	セルロースエステル1( 91%)	SiO <sub>2</sub> ( 9%)	20	92.2	3.2	217	42	0.99	本発明
111	DAC( 91%)	コロネートL( 9%)	10	92.2	3.2	206	46	0.98	本発明
112	DAC( 91%)	コロネートL( 9%)	20	92.2	3.2	206	38	0.98	本発明
113	DAC( 77%)	化合物例35(23%)	20	92.2	1.7	235	48	0.98	本発明
114	DAC( 77%)	化合物例35(23%)	30	92.2	3.8	235	34	0.98	本発明
115	DAC( 77%)	化合物例35(23%)	50	92.2	7.1	235	18	0.98	本発明
116	DAC(100%)	—	0	93.3	1.3	203	66	0.97	比較例
117	TAC(100%)	—	0	93.3	0.2	203	55	0.98	比較例
118	スミライトFS-1300	—	0	90.6	8.3	223	82	1.14	比較例
119	ビュアエース	—	0	91.0	131	152	86	1.09	比較例
120	アートン	—	0	92.2	8.0	171	102	1.01	比較例

化合物例35; ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

【0286】

比較例の基板フィルム119、120はガラス転移温度が低く、線膨張率が大

きく好ましくない。また比較例の基板フィルム 118 は、ガラス転移温度は高いが、線膨張率が大きく好ましくない。比較例のフィルム 116、117 は、ガラス転移温度は高いが、線膨張率が大きく好ましくない。

#### 【0287】

これに対し、組成は比較例のフィルム 116 と同じであるものの、延伸操作を行った本発明の基板フィルム 101 は、高いガラス転移温度を保ちつつ、線膨張率が小さくなった好ましいフィルムとなった。また延伸倍率を大きくした基板フィルム 102、103 は、より線膨張率が小さくなり、好ましい基板フィルムであった。

#### 【0288】

DAC に対しシリカをハイブリッドした基板フィルム 107、108 では、線膨張率はシリカをハイブリッドしなかった場合と変わらないものの、 $T_g$  が大きく向上し、好ましい基板フィルムであった。またセルロースエステルにシランカップリング部位をもたせたセルロースエステルとのハイブリッドフィルム 109、110 でも、高い  $T_g$  と低い線膨張率を有する好ましい基板フィルムを得ることができた。

#### 【0289】

また、DAC を架橋剤によって架橋したフィルム 111、112 においても、高い  $T_g$  と低い線膨張率を有する好ましい基板フィルムを得ることができた。

#### 【0290】

また、DAC と架橋アクリレートポリマーとのセミ IPN 構造を有する基板フィルム 113～115 においても、高い  $T_g$  と低い線膨張率を有する好ましい基板フィルムを得ることができた。

#### 【0291】

##### 実施例 2

実施例 1 で得られた基板フィルム 101～120 に、クリアハードコート層（両面）、防湿膜（両面）、透明導電膜（片面）の順にそれぞれの薄膜を形成した透明導電性フィルム 201～220 を作製した。

#### 【0292】

### 〈クリアハードコート層の作製〉

基板フィルム 101 上に下記ハードコート層塗布組成物が  $3\ \mu\text{m}$  の膜厚となるように押出しコーターでコーティングし、ついで  $80^\circ\text{C}$  に設定された乾燥部で 1 分間乾燥した後、 $120\ \text{mW}/\text{cm}^2$  で紫外線照射することにより形成した。

#### 【0293】

##### (クリアハードコート層塗布組成物)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体	20 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分	20 質量部
ジメトキシベンゾフェノン	4 質量部
酢酸エチル	50 質量部
メチルエチルケトン	50 質量部
イソプロピルアルコール	50 質量部

### 〈防湿膜の作製〉

プラズマ放電装置としては、電極が平行平板型のものを用い、この電極間に上記基板フィルムを載置し、且つ、混合ガスを導入して薄膜形成を行った。

#### 【0294】

尚、電極は、以下の物を用いた。 $200\ \text{mm} \times 200\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$  のステンレス板に高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆し、その後、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させ封孔処理を行い、更にこのようにして被覆した誘電体表面を研磨し、平滑にして、 $R_{\text{max}} 5\ \mu\text{m}$  となるように加工した。このように電極を作製し、アース（接地）した。

#### 【0295】

一方、印加電極としては、中空の角型の純チタンパイプに対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆したものを複数作製し、対向する電極群とした。

#### 【0296】

また、プラズマ発生に用いる使用電源は日本電子（株）製高周波電源 JRF-10000 にて周波数  $13.56\ \text{MHz}$  の電圧で且つ  $5\ \text{W}/\text{cm}^2$  の電力を供給



し、電極間に以下の組成の混合ガスを流した。

不活性ガス：アルゴン	99.3体積%
反応性ガス1：水素	0.5体積%
反応性ガス2：テトラエトキシシラン	0.3体積%

クリアハードコート層が設けられた基板フィルム101～120のクリアハードコート層上に、上記反応ガス、反応条件により大気圧プラズマ処理を行い、防湿膜としてそれぞれ180nmの膜厚の酸化ケイ素膜を作製した。

#### 【0297】

##### 〈透明導電膜の作製〉

供給電力を12W/cm<sup>2</sup>に変更した以外は、防湿膜の形成と同様の大気圧プラズマ条件で、混合ガスは下記の組成に変更したものを流し透明導電膜を作製した。

不活性ガス：ヘリウム	98.69体積%
反応性ガス1：水素	0.05体積%
反応性ガス2：インジウムアセチルアセトナト	1.2体積%
反応性ガス3：ジブチル錫ジアセテート	0.05体積%
反応性ガス4：テトラエトキシシラン	0.01体積%

クリアハードコート層、酸化ケイ素層が設けられた基板フィルム101～120の酸化ケイ素層上に、上記反応ガス、反応条件により大気圧プラズマ処理を行い、透明導電膜として錫ドーパ酸化インジウム膜（ITO膜）を作製し（厚み110nm）、透明導電性フィルム201～220とした。

#### 【0298】

このようにして得られた透明導電性フィルムを201～220に対し、下記の評価を行った。

#### 【0299】

##### 《透過率》

東京電色製TURBIDITY METER T-2600DAで測定した。

#### 【0300】

##### 《透湿度評価》

透湿度は J I S - Z - 0 2 0 8 に記載の条件 (40℃、90%RH) で測定した。また、1時間180℃で加熱後、1時間室温で放冷するという一連の冷熱サイクルを10回行った後の測定も行った。

## 【0301】

## 《比抵抗》

J I S - R - 1 6 3 7 に従い、四端子法により求めた。なお、測定には三菱化学製ロレスターGP、MCP-T600を用いた。

## 【0302】

透明導電性フィルム201～220について、比抵抗、透過率と透湿度を評価した結果を表2に示す。

## 【0303】

【表2】

透明 導電性 フィルム	透過率 (%)	透湿度 (即)(g/m <sup>2</sup> /d)	透湿度 (冷熱サイクル後) (g/m <sup>2</sup> /d)	比抵抗 ( $\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ )	備考
201	87	0.47	2.77	2.3	本発明
202	88	0.48	2.28	2.3	本発明
203	88	0.48	1.58	2.2	本発明
204	88	0.43	2.4	2.7	本発明
205	88	0.43	1.83	2.7	本発明
206	88	0.43	1.41	2.8	本発明
207	88	0.51	2.31	1.7	本発明
208	88	0.52	1.83	1.7	本発明
209	88	0.49	2.22	1.8	本発明
210	88	0.49	1.78	1.8	本発明
211	88	0.41	2.51	1.9	本発明
212	88	0.41	1.41	1.9	本発明
213	88	0.34	1.96	1.7	本発明
214	88	0.33	1.33	1.7	本発明
215	88	0.33	0.94	1.7	本発明
216	88	0.48	3.48	2.3	比較例
217	88	0.43	3.43	2.7	比較例
218	85	0.33	11.4	1.9	比較例
219	85	0.3	*	2.6	比較例
220	87	0.31	*	2.5	比較例

\*219、220 は、冷熱サイクル中に軟化・変形して透湿度測定できず

## 【0304】

表2で示されたように、大気圧プラズマ処理によって設けられた酸化ケイ素膜により、本発明の基板フィルムや比較例の基板フィルムの透湿度が低く抑えられていることがわかる。

## 【0305】

また本発明の基板フィルムは線膨張率が小さいため、冷熱サイクルを経た後も透湿度の劣化が小さく、良好な透明導電性フィルムを与える。一方比較例の透明導電性フィルム216～218は、基材である基板フィルム116～118の線膨張率が大きいため、防湿層を形成することによって低い透湿度を達成できるものの、冷熱サイクルを経た後では支持体の膨張と収縮により防湿層がひび割れ透湿度が悪化してしまい、好ましくない。また、透明導電性フィルム219、220は、基板フィルム119、120の耐熱性が低いために冷熱サイクル中に変形してしまい、好ましくない。

## 【0306】

大気圧プラズマ処理によって、本発明の基板フィルムや比較例の基板フィルム上に高い透過率と低い比抵抗の透明導電膜を設けることができた。

## 【0307】

## 実施例3

上述した本発明の透明導電性フィルム201～215、比較例の透明導電性フィルム216～220を用いて、図4に示すようなTN液晶表示素子を以下の方法で作製した。

## 【0308】

## 〈TN液晶表示素子の作製方法〉

上記透明導電性フィルムを透明導電性基材401としてその上に、平滑化のための樹脂層（省略）をコートし、さらにその上に直接あるいは二酸化ケイ素膜等を介して透明導電膜を形成し、ストライプ形状等にパターンニング加工して表示用電極402を形成させ、同じ透明導電性基材を用いて対向基板を作製、即ち、対向基板側にも表示用電極を形成し、さらに、配向膜403、シール材（図示していない）をそれぞれ印刷法等で形成し、スペーサー散布を行った後、両基板を対

向させて圧着し空セルを構成する。そしてこの空セルに真空注入法で液晶を注入し、対向する表示用電極に駆動電圧が印加されるように端子部を取り出し、図示していないが、位相差板、偏光板、タッチパネル、光源を組み合わせることによって液晶表示素子を形成した。

#### 【0309】

このようにして作製した液晶表示素子において、本発明の透明導電性フィルム 201～215 は良好な画像が得られたが、比較例の透明導電性フィルム 216～220 においては画像の歪み・色調のずれが認められた。

#### 【0310】

##### 実施例 4

また、本発明の透明導電性フィルム 201～215、比較例の透明導電性フィルム 216～220 を用いて、図 5 に示すような単純マトリックス駆動有機 EL 素子を以下の方法で作製した。

#### 【0311】

##### 〈有機 EL 素子の作製方法〉

透明導電性基材 501 として前記透明導電性フィルムを用い、この上に透明導電膜（陽電極）502 をパターンニングした。その後、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げ乾燥した。次いで、透明導電膜表面を UV/O<sub>3</sub> 洗浄した後、真空蒸着装置で N, N'-ジフェニル-m-トリル-4, 4'-ジアミン-1, 1'-ビフェニル (TPD) を蒸着速度 0.2 nm/sec で 55 nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

#### 【0312】

さらに、Alq<sub>3</sub>:トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

#### 【0313】

次いで、スパッタ装置で DC スパッタ法にて Al-Sm 合金 (Sm: 10 at %) をターゲットとして陰電極を 200 nm の厚さに製膜した。この時のスパッタガスには Ar を用い、ガス圧 3.5 Pa、ターゲットと基板間距離 (Ts) 9

・ 0 cmとした。また、投入電力は $1.2 \text{ W/cm}^2$ とした。

#### 【0314】

最後に、 $\text{SiO}_2$ を200 nmの厚さにスパッタして保護層として、有機EL発光素子を得た。この有機EL発光素子は、それぞれ2本ずつの平行ストライプ状陰電極と、8本の平行ストライプ状用電極を互いに直交させ、 $2 \times 2 \text{ mm}$ 縦横の素子単体（画素）を互いに2 mmの間隔で配置し、 $8 \times 2$ の16画素の素子としたものである。

#### 【0315】

このようにして得られた有機EL素子を9 Vで駆動させたところ、実施例の透明導電性フィルム201～215では $350 \text{ cd/m}^2$ 以上の輝度が得られたが、比較例の透明導電性フィルム216～220では $50 \text{ cd/m}^2$ 以下であり、有機EL素子としての必要な発光強度が得られなかった。

#### 【0316】

##### 実施例5

さらに、上述した本発明の透明導電性フィルム201～215、比較例の透明導電性フィルム216～220を用いて、図6に示すようなタッチパネルを以下の方法で組み立てた。

#### 【0317】

##### 〈タッチパネルの組み立て方法〉

図6における下部電極606にはタッチパネル用ガラスITO（スパッタリング製膜品）を用い、上部電極605の透明導電性基材601として、本発明の透明導電性フィルム201～215、比較例の透明導電性フィルム216～220を用いた。そして、透明導電性基材の透明導電膜面603、604を向かい合わせにし、熱硬化タイプドットスペーサ607を用い、間隔を $7 \mu\text{m}$ 空けてパネル化してタッチパネルを組み立てた。

#### 【0318】

このようにして組み立てたタッチパネルの下に適当な画像を置き、ななめ $45^\circ$ から視認して、透過して見える画像が歪まずに見えるか視認性試験を行ったところ、実施例の透明導電性フィルム201～215では歪みなく画像を視認でき

たが、比較例透明導電性フィルム 216～220 では歪みが確認された。

#### 【0319】

##### 【発明の効果】

本発明によれば複屈折が小さく波長分散特性が正分散であって、ガラス転移温度が高く、また線膨張率の低い液晶ディスプレイ用、有機ELディスプレイ用、またはタッチパネル用等、ディスプレイ基板用透明フィルムを提供することができた。

#### 【0320】

また、本発明のディスプレイ基板用透明フィルム上に防湿膜を設けることで、フィルムの透湿度を、基板フィルムが用いられる電子機器等に悪影響を与えない程度にまで下げることができた。

#### 【0321】

また、防湿膜を付与した本発明のディスプレイ基板用透明フィルム上には、透明度が高く比抵抗の低い透明導電膜を設けることができた。

#### 【0322】

さらに、本発明のディスプレイ基板用透明フィルム上に設ける防湿膜、透明導電膜を大気圧プラズマ処理により成膜することで、高い品質・生産性で透明導電性フィルムを製造することが可能となった。

#### 【0323】

その結果、良質な液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネル等を作製することができた。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理装置の一例を示す図である。

#### 【図2】

ロール電極の金属等の導電性母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

#### 【図3】

印加電極としての角筒型固定電極群の1個を取り出した角筒型固定電極の母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

【図4】

液晶表示素子の斜視図である。

【図5】

有機EL素子の構成例を示す概念図である。

【図6】

タッチパネルの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 30 プラズマ放電処理装置
- 31 プラズマ放電処理容器
- 32 放電処理室
- 35、35a ロール回転電極
- 35A、36A 母材
- 35B、36B 誘電体
- 36 角筒型固定電極群
- 36a 角筒型電極
- 40 電圧印加手段
- 50 ガス充填手段
- 51 ガス発生装置
- 60 電極温度調節手段
- 401 透明導電性基材
- 402 透明導電膜
- 403 配向膜
- 404 液晶
- 501 透明導電性基材
- 502 透明導電膜
- 503 正孔注入輸送層
- 504 電子注入輸送・発光層

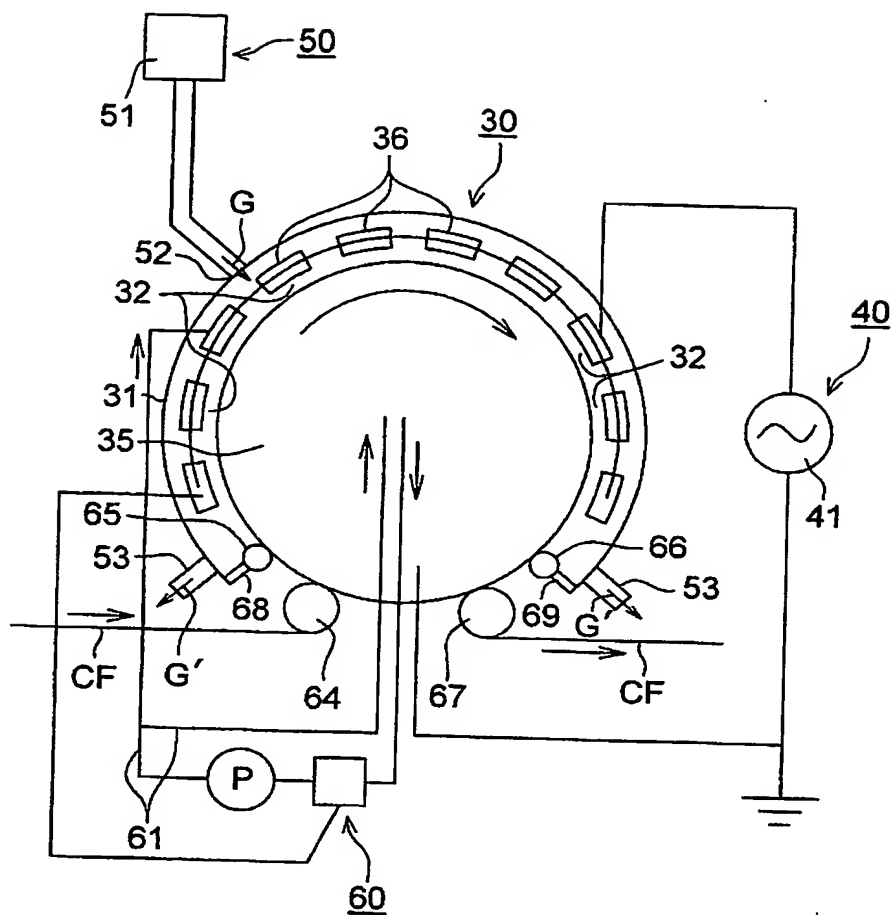
- 505 陰電極
- 506 保護層
- 601 透明導電性基材
- 602 タッチパネル用ガラス
- 603、604 透明導電膜
- 605 上部電極
- 606 下部電極
- 607 熱硬化タイプドットスペーサ



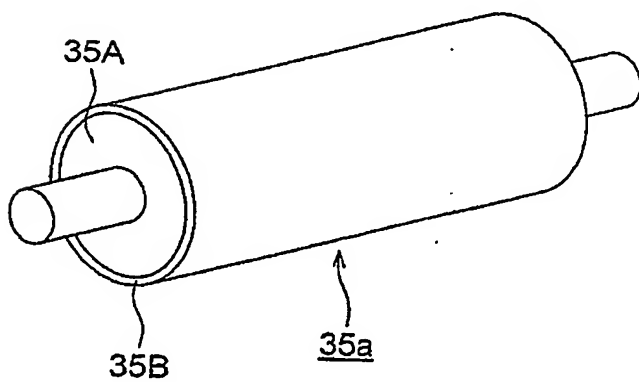
【書類名】

図面

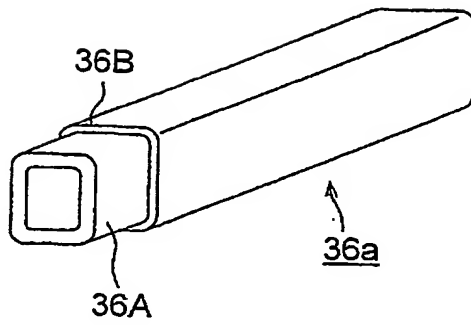
【図1】



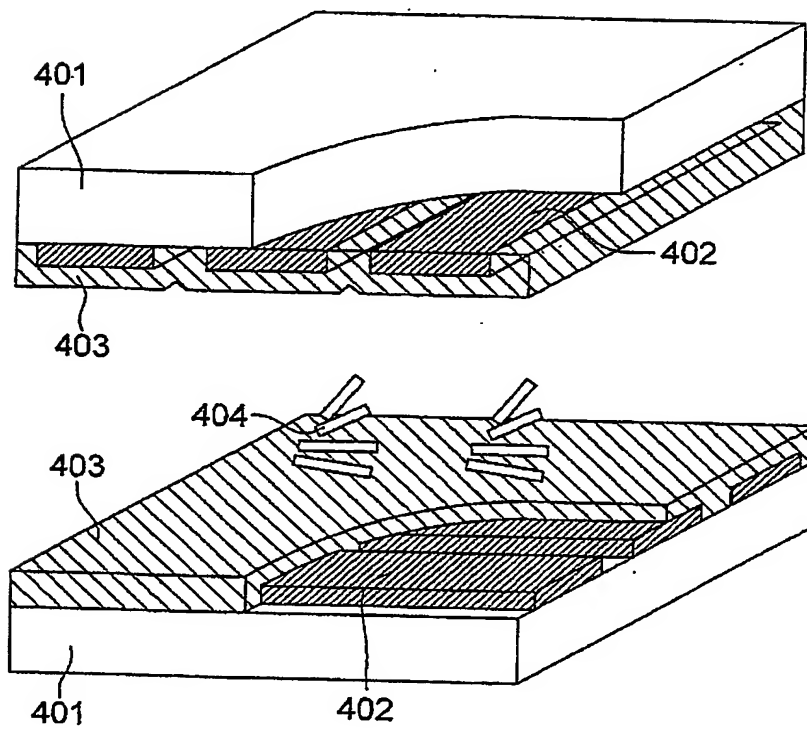
【図2】



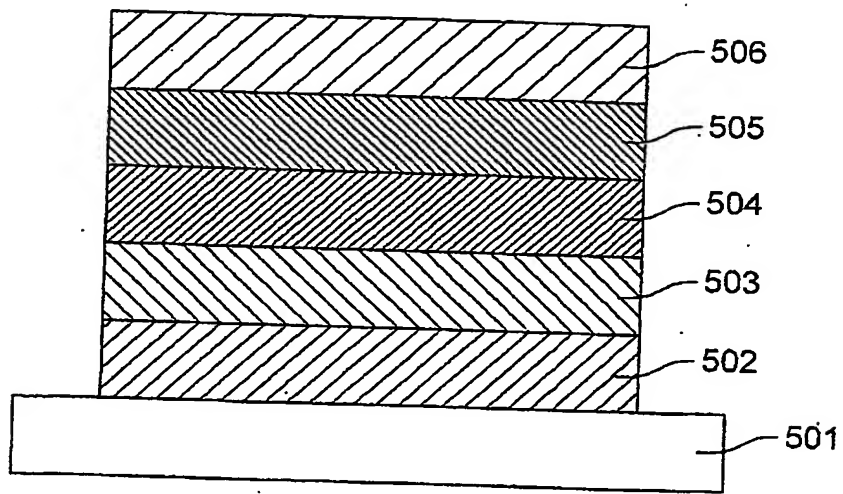
【図 3】



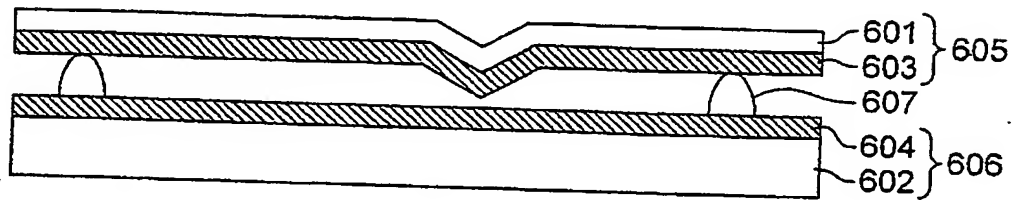
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、線膨張率が低く、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネル等のディスプレイに用いて有用なディスプレイ基板用透明フィルムとその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 TMA（応力ひずみ測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上で、かつMD方向とTD方向の線膨張率がいずれも5～50ppm/℃の範囲にあるセルロースエステルフィルムからなることを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 5 2 4 0 3
受付番号	5 0 3 0 0 8 9 4 0 3 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 5 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 5月29日
-------	-------------

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社